

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2004年12月29日(29.12.2004)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2004/113252 A1

(51)国際特許分類<sup>7</sup>: C04B 35/565,  
38/00, B01J 35/04, F01N 3/28

(21)国際出願番号: PCT/JP2004/009225

(22)国際出願日: 2004年6月23日(23.06.2004)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:  
特願2003-178797 2003年6月23日(23.06.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5030917 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP).

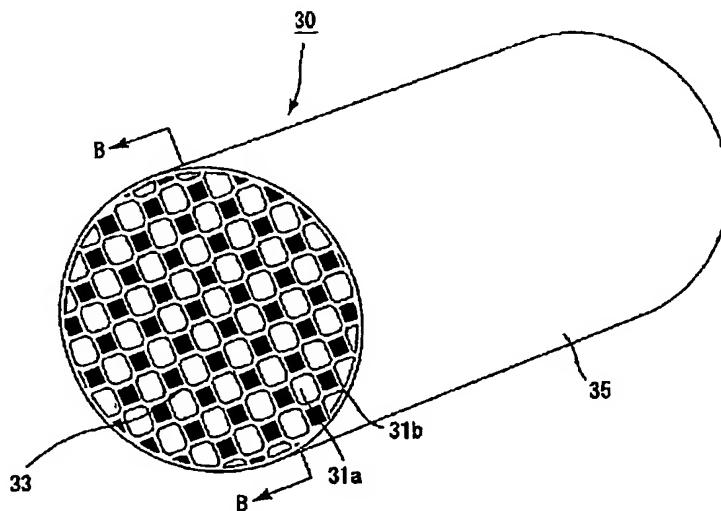
(72)発明者; および  
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 小森 照夫 (KOMORI, Teruo) [JP/JP]; 〒5010601 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP). 大野 一茂 (OHNO, Kazushige) [JP/JP]; 〒5010601 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP). 洪性泰 (HONG, Sungtae) [KR/JP]; 〒5010601 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP). 佐藤 寛樹 (SATO, Hiroki) [JP/JP]; 〒5010601 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP).

(74)代理人: 小川 順三, 外 (OGAWA, Junzo et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館銀座ビル Tokyo (JP).

[続葉有]

(54)Title: HONEYCOMB STRUCTURE

(54)発明の名称: ハニカム構造体



WO 2004/113252 A1

(57)Abstract: A honeycomb structure capable of collecting a large amount of particulate per unit volume, capable of preventing nonuniform accumulation of ash and cracking from occurring even if used for a long period, and having excellent durability, wherein two types of through holes comprising a large capacity through hole group and a small capacity through hole group are longitudinally arranged parallel with each other through partition walls and either of the end parts of the through holes are sealed. The honeycomb structure is formed of one porous ceramic member or the combination of the plurality of porous ceramic members. The honeycomb structure is formed of a silicon-ceramic composite material having ceramics and silicon.

(57)要約: 単位体積当たりのパーティキュレートの捕捉量が多く、かつ、長期間の使用でもアッシュの不均一な蓄積やクラック等の発生がない耐久性に優れるハニカム構造体を提

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY



(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NL, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドンスノート」を参照。

供することを目的とするものであって、大容積貫通孔群と小容積貫通孔群の2種類の貫通孔を、隔壁を隔てて長手方向に並設し、これらの貫通孔のどちらか一方の端部を封止してなるハニカム構造体の多孔質セラミック部材の1または複合数個の組合せからなるものであって、セラミックスとシリコンとからなるシリコン-セラミック複合材にて形成したハニカム構造体を提案する。

## 明細書

八二力ム構造体

## 5 関連出願の表示

関連出願の表示  
本出願は、2003年6月23日に出願された日本国特許出願特願2003-1  
78797号を基礎出願として優先権主張する出願である。

技術分野

技術分野  
10 本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される車両の排気ガス中のパティキュレート等を除去するフィルタや、触媒担持体等として使用されるハニカム構造体に関するものである。

背景技術

背景技術  
15 バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガスは、その中に環境や人体に害を及ぼすパティキュレートが含まれていることが知られており、そのパティキュレートを除去する技術が求められている。例えば、そうした技術の1つとして、多孔質セラミック部材に、排気ガス中のパティキュレートを通過させることにより捕集し、除去する排気ガス浄化用ハニカム構造体（フィルタ）がある。  
20

25 ハニカムフィルタ120を挙げることができる。  
このハニカムフィルタ120は、図11(a)に示したように、柱状の多孔質セラミック部材130を構成単位(ユニット)として、これらの複数個を結束し

てなるものであってもよい。前記多孔質セラミック部材130は、長手方向に並列する多数の貫通孔131どうしを隔てる隔壁133を排気ガスが通過する（ウオールフロー）ときに、この隔壁にて前記パティキュレートを捕集することにより除去することで、フィルタとしての機能を発揮するようになっている。

5 多孔質セラミック部材130に形成された前記貫通孔131は、例えば、図1  
1 (b) に示すように、排気ガスの入口側又は出口側の端部のいずれか一方が封  
止材132により目封じされ（好ましくは、市松模様状）、開口した貫通孔（セル）  
131a の一方の端部から流入した排気ガスは、この貫通孔131a を隔て  
る隔壁133を通過した後、隣りの貫通孔（セル）131b に流入して他方の端  
部から流出するようになっている。

10 なお、外周に設けられたシール材層123は、上述したように、ハニカムフィルタ120を内燃機関の排気通路に設置した際、排気ガスがセラミックブロック

125の外周部から、漏れ出すのを防止する目的で設けられているものである。  
このようなセラミックハニカムフィルタ120は、耐熱性に優れ、再生処理が  
15 容易であることから、現在、大型車両やディーゼルエンジン搭載車両等に使用さ  
れている。それは、このようなハニカムフィルタ120が内燃機関の排気通路に  
設置されると、内燃機関より排出された排気ガス中のパティキュレートが、この  
ハニカムフィルタ120を通過する際に、隔壁133により捕捉され（ウォール  
フロータイプ）、排気ガスの浄化が達成されるからである。

20 従来、この種の排気ガスフィルタとしては、長手方向に垂直な断面の総面積が  
相対的に大きい大容積貫通孔群と、断面の総面積が相対的に小さい小容積貫通孔  
群の少なくとも2種類の貫通孔群にて構成し、排気ガスを大容積貫通孔群から小  
容積貫通孔群へ流入させることにより、再生までの時間の長期化等を図ったもの  
が提案されている。

25 これらの大容積貫通孔と小容積貫通孔とは、貫通孔の容積が等しいものにおいて、断面方向からみた封止材の面積比を変更することにより、また貫通孔の容積を2種類以上に変更した上で、長手方向に垂直な断面方向からみた封止材の面積

WO 2004/113252

比、即ちセルの孔径（断面の面積）を変更することによって製造したものであつてもよく、また、容積が異なる2種類の貫通孔を設け、容積の大きな貫通孔（大容積貫通孔）と、容積の小さな貫通孔（小容積貫通孔）の2種類としたものであつてもよい。

5 このような貫通孔構造をもつ排気ガスフィルタとしては、例えば、特公平3-49608号公報（第7頁）に記載されているように、粉体金属や、ガラス、セラミック、樹脂、有機ポリマー、紙、編織布、ガラスーセラミック混合物、サーメットなどを使用したもの、とりわけ、コーチェライトを用いて製作されたディーゼルエンジン用排気ガスフィルタがある。

10 図12は、上記ディーゼルエンジン用排気ガスフィルタの長手方向に垂直な断面を模式的に示したものである。この排気ガスフィルタ160は、基盤目の交点に、該基盤目を構成する正四角形よりも小さな四角形が配置されたような断面形に、小さな四角形に相当する小容積貫通孔161bとその周囲に存在する状を有し、大容量貫通孔161aとからなり、これらの貫通孔の間に隔壁162a、162bが形成されている。

15 また、実願昭56-187890号マイクロフィルム（第4頁、第6図）においては、シリカ、アルミナ、マグネシアを配合して製作したコーチェライト質かなり、流入側の貫通孔のセルピッチをほぼ1.0～2.5mmとした排気ガスフィルタが開示されている。

20 図13は、上記排気ガスフィルタ200の長手方向に垂直な断面（以下、単に断面ともいう）を模式的に示した断面図である。この排気ガスフィルタ200では、断面の形状が六角形の大容積貫通孔201の周囲に断面の形状が三角形の小容積貫通孔202の組合せからなるものである。

25 さらに、特許第3130587号公報（第1頁）においては、大容積貫通孔の容積率が6.0～70%で、小容積貫通孔の容積率が20～30%で、大容積貫通孔のセルピッチをほぼ2.5～5.0mmとした炭化珪素製の排気ガスフィルタが開示されている。

さらに、特開2001-334114号公報（第6頁）においては、大容積貫通孔の断面の総面積に対する小容積貫通孔の断面の総面積の比の百分率が40～120%の排気ガスフィルタが開示されている。

図14は、上記排気ガスフィルタの長手方向に垂直な断面を模式的に示した断面図である。この排気ガスフィルタ300では、上記断面の形状が正六角形の大面積貫通孔301の周囲に上記断面の形状が横長六角形の小容積貫通孔302を組合せ、外周近傍には、正六角形の大容積貫通孔301と台形の大容積貫通孔303とを並存させてなるものである。

従来技術に係る上記排気ガスフィルタでは、排気ガスが直接的に流入する隔壁（以下、「直接流入隔壁」という）と、排気ガスが間接的にしか流入しない隔壁（以下、「間接流入隔壁」という）との2種類の隔壁が存在している。

したがって、この排気ガスフィルタによりパティキュレートの捕集が始まると、まず、排気ガスが直接的に流入しやすい隔壁に捕集される（図16（a））が、次第に、パティキュレートの堆積厚みによる抵抗が高くなるために、排気ガスが間接的にしか流れない隔壁に流入しやすくなる（図16（b））ので、間接的に流入する隔壁にもパティキュレートが堆積するようになる。

すると、フィルタの壁部を局所的に見ると、直接流入隔壁にパティキュレートが捕集されやすい初期段階時（図16（a）～図16（b））は、直接流入隔壁では、間接流入隔壁と比較すると、排気ガス流量も高くなっている。加えて、捕集されたパティキュレートの量は、相対的に同程度か、むしろ直接流入隔壁の方が多くなっているので、直接流入隔壁において、急激な燃焼が起こりやすくなる。

次の段階（図16（b）～図16（c））においては、パティキュレートが直接流入隔壁で捕集されているために、排気ガスが、間接流入隔壁と比較すると直接流入隔壁には流入しにくくなっている。即ち、間接流入隔壁の方が、直接流入隔壁に比べて排気ガスの流入量が相対的に高くなる。この状態で、捕集されたパティキュレートの量に注目すると、直接流入隔壁の方が、間接流入隔壁と比べて、相対的に多いか、同程度である。よって、ガスの流入が高くパティキュレートの捕

集量が高い箇所が最も激しい燃焼が起こりやすい。即ち、直接流入隔壁と間接流入隔壁の両方が接触する付近において、急激な燃焼が起こり易くなるものと考えられる。

したがって、このようなハニカム構造体を排気ガスフィルタとして使用し、そのフィルタの再生処理を行うと、パティキュレートの燃焼により不均一な温度分布が発生し、局部的に大きな熱応力が作用するので、上記排気ガスフィルタにクラック等の致命的な欠陥が発生し、その結果、排気ガスフィルタが破壊するという問題があった。また、一度に破壊に至らなくても、再生時に局部的に繰り返し熱応力が作用するため、排気ガスフィルタの再生限界が低下してしまうという問題があった。

題があつた。

また、このような排気ガスフィルタを長期間使用するときには、排気ガス中に含まれる灰分（アッシュ）の蓄積も問題になる。

すなわち、一般的なフィルタに関しては、パティキュレートの蓄積メカニズムが一定であるために、アッシュの蓄積状況もほぼ一定になるが、開口率（大・小容積貫通孔）を変更させた場合においては、パティキュレートの蓄積状況が変化するために、アッシュの蓄積状態も変更され、長期間使用していると、アッシュの蓄積された壁面と蓄積されない壁面が生じて、結果的に不均一なアッシュの蓄積が起こって、圧力損失の増大につながるという問題があつた。

本発明は、従来技術が抱える上述した問題点を解決するためになされたものであり、主たる目的は、単位体積当たりのパティキュレートの捕捉量が多く、かつ、長期間の繰り返し使用の際にクラック等が発生することのない耐久性に優れるハニカム構造体を提供することにある。

本発明の他の目的は、長期間の使用でもアッシュの不均一な蓄積が起こりにくいハニカム構造体を提供することにある。

を要旨構成とするハニカム構造体を開発するに至った。

すなわち、本発明は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設し、これら  
の貫通孔のどちらか一方の端部を封止してなる、柱状の多孔質セラミック部材の  
一つまたは複数個の組合せからなるハニカム構造体であって、前記ハニカム構造  
5 体は、一方の端面の開口面積と他方の端面の開口面積が異なっており、前記セラ  
ミック部材がセラミックスとシリコンとからなるシリコンーセラミック複合材に  
て形成したことを特徴とするハニカム構造体である。

本発明のハニカム構造体は、長手方向に垂直な断面において、一方の端面の開  
口面積の総和が相対的に大きくなるように封止されてなる大容積貫通孔群と、他  
10 方の断面における開口面積が総和が相対的に小さくなるように封止されてなる小  
容積貫通孔群とを有して構成されることが望ましい。

また、本発明は、セルを形成するための多数の貫通孔を隔壁を隔てて長手方向  
に並設し、これらの貫通孔のどちらか一方の端部が封止されてなる、柱状の多孔  
15 質セラミック部材の一つまたは複数個の組合せからなるハニカム構造体であって、  
前記多孔質セラミック部材は、長手方向に垂直な断面におけるセル面積の総和が  
相対的に大きい大容積貫通孔群と、長手方向に垂直な前記断面におけるセル面積  
の総和が相対的に小さい小容積貫通孔群との組み合わせからなり、かつこのセラ  
ミック部材がセラミックスとシリコンとからなるシリコンーセラミック複合材に  
て形成されていることを特徴とするハニカム構造体である。

20 また、本発明は、前記多孔質セラミック部材は、大容積貫通孔の長手方向に垂  
直な断面の重心間距離と、前記小容積貫通孔の長手方向に垂直な断面の重心間距  
離とが等しい関係をもつハニカム構造体である。

前記大容積貫通孔は、孔径の大きさが小容積貫通孔の孔径よりも大きい貫通孔  
からなることが好ましく、また、前記大容積貫通孔は、入側が開口したガス流入  
25 側セルを構成し、前記小容積貫通孔は出側が開口したガス流出側セルを構成して  
いることが好ましい。

上記ハニカム構造体において、前記多孔質セラミック部材は、貫通孔を仕切つ

ている壁部、すなわち、隔壁の気孔率は、30～80%であること、その隔壁の表面の粗さは、JIS B 0601-2001に規定された算術平均粗さ（Ra）で示すと、0.1～30.0 μm好ましい。

また、上記ハニカム構造体において、前記多孔質セラミック部材は、X線回折5におけるシリコン（Si）のピーク（ $2\theta = 28^\circ$ 付近）の半値幅が、0.6°以下であることが望ましい。

本発明のハニカム構造体において、前記貫通孔は、一方の端部が封止材によって封止された側で、大容積貫通孔群を構成するとき、その他端部が封止材によって封止された側の貫通孔は小容積貫通孔群を構成する2種類の貫通孔が用いられること、その断面形状は多角形であること、とくに四角形と八角形であること10が望ましく、この貫通孔の断面の角部は、アールもしくは面取り形状にすることが望ましく、この貫通孔の断面の角部は、アールもしくは面取り形状にすることが望ましく、そして、上記小容積貫通孔の長手方向に垂直な断面と、大容積貫通孔の長手方向に垂直な断面との面積比（大容積貫通孔断面積／小容積貫通孔断面積）は、1.01～9.00であることが望ましい。

15 上記貫通孔を隔てる隔壁表面には、触媒のコーティング層が形成されていること

とが望ましい。  
上記ハニカム構造体を構成するセラミック粒子は、炭化珪素であることが望ましい。

上記ハニカム構造体は、シリコンーセラミック複合材からなる多孔質セラミック部材を、シール材層を介して複数個結束させて1つの構造体に形造ってなるもの20であることが望ましい。また、本発明は、車両の粒子状物質を含む排気ガス浄化用フィルタとして使用されることが望ましい。

#### 図面の簡単な説明

25 図1は、本発明にかかるハニカム構造体の一実施形態を模式的に示した斜視図である。

図2の(a)は、図1に示したハニカム構造体を構成する多孔質セラミック部

材の一例を模式的に示した斜視図であり、(b) は、(a) に示した多孔質セラミック部材のA-A線断面図である。

図3の(a) は、本発明にかかるハニカム構造体の他の実施形態を模式的に示した斜視図であり、(b) は、(a) に示したハニカム構造体のB-B線断面図である。

5 ある。

図4の(a) ~ (d) は、本発明にかかるハニカム構造体を構成する多孔質セラミック部材の長さ方向に垂直な断面を模式的に示した断面図であり、(e) は、従来のフィルタを構成する多孔質セラミック部材の長さ方向に垂直な断面を模式的に示した断面図である。

10 図5は、本発明にかかるハニカム構造体を用いた排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

図6の(a) ~ (c) は、実施例1. 1にかかるハニカムフィルタの入口から異なる位置で観察されるパティキュレートの捕集状態を示す写真である。

15 図7は、実施例3. 1にかかるハニカムフィルタのアッシュの捕集状況を示す写真である。

図8は、比較例1. 3にかかるハニカムフィルタのアッシュの捕集状況を示す写真である。

図9は、実施例5. 1に係るハニカムフィルタのX線回折を示すグラフである。

図10は、従来の排気ガス浄化装置用ハニカム構造体の一例を模式的に示した

20 斜視図である。

図11の(a) は、図10に示した従来のハニカム構造体を構成する多孔質セラミック部材の一例を模式的に示した斜視図であり、(b) は、(a) に示した多孔質セラミック部材のC-C線断面図である。

図12は、従来のハニカムフィルタの一例を模式的に示した横断面図である。

25 図13は、従来のハニカムフィルタの他の一例を模式的に示した横断面図である。

図14は、従来のハニカムフィルタのさらに他の一例を模式的に示した横断面

図である。

図15は、従来のハニカムフィルタの他の一例を模式的に示した横断面図である。

図16は、従来のハニカム構造体のパティキュレートの捕集状況を説明した図5である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明は、車輌用排気ガスを流入させるセルを形成するための大容積貫通孔群と小容積貫通孔群との、少なくとも2種類の貫通孔群を、隔壁を隔てて長手方向に並設し、これらの貫通孔のどちらか一方の端部を封止してなるハニカム構造体であって、この構造体をセラミックスとシリコンとからなるシリコンーセラミック複合材にて形成したことを特徴とするハニカム構造体である。

本発明のより好ましい実施の形態として、大容積貫通孔群と小容積貫通孔群の少なくとも2種類の貫通孔を、隔壁を隔てて長手方向に並設し、これらの貫通孔のどちらか一方の端部を封止してなる、柱状の多孔質セラミック部材の一つまたは複数個の組合せからなるハニカム構造体において、この構造体の多孔質セラミック部材が、この部材を構成しているセラミック粒子の間に金属シリコンを介在させて接合してなるシリコンーセラミック複合材にて形成されているハニカム構造体が望ましい。

大容積貫通孔群と小容積貫通孔群の少なくとも2種類の貫通孔を隔壁を隔てて長手方向に並設し、これらの貫通孔のどちらか一方の端部を封止してなるハニカム構造体は、大量のパティキュレートを捕集するのに都合がよいが、フィルタの強度を向上させない限り、熱応力によって破壊されることがあった。このような問題は従来、ハニカム構造体の密度（熱容量）に起因すると考えられていたが、発明者らの研究によると、同程度の密度であったとしても、貫通孔の形状が同一でない場合には、捕集時や燃焼時において不均一が発生するために、破損が生じることを発見した。

そこで、本発明では、長手方向に垂直な断面の面積（たとえば断面形状）が同一でない貫通孔群、言い換えれば、大容積貫通孔群と小容積貫通孔群とからなるハニカム構造体については、多孔質セラミック部材として、この部材を構成している各セラミック粒子の間に金属シリコンを結合剤として接合してなるシリコン一セラミック複合材を用いることで、上述した熱衝撃によるクラックの発生を防止するようにしたのである。

また、上記ハニカム構造体には形成される多数の貫通孔は、長手方向に垂直な断面における面積の総和、即ち総セル面積（開口面積）が相対的に大きくなるよう<sup>5</sup>に形成された上記ハニカム構造体の一方の端部で封止されてなる大容積貫通孔群と、他方の端部が封止されてなる側では、上記断面における面積の総和、即ち総セル面積（開口面積）が相対的に小さい小容積貫通孔群とからなるものである。<sup>10</sup>

ここで、排気ガスが流入するセルを形造る上記貫通孔は、それぞれの貫通孔の長手方向に垂直な断面における面積が同一で、大容積貫通孔群を構成する一方の端部が封止された貫通孔の数が、小容積貫通孔群を構成する他方の端部が封止された貫通孔の数よりも多くなるように構成されていてもよいし、また、大容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面における面積が相対的に大きく、<sup>15</sup>小容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面における面積が相対的に小さくなるように構成されていてもよい。

また、後者の場合、大容積貫通孔群を構成する貫通孔の数と、小容積貫通孔群を構成する貫通孔の数とは特に限定されず、大容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面における面積の総和が、小容積貫通孔群を構成する貫通孔の長手方向に垂直な断面における面積の総和よりも大きければ、同一であってもよいし、異なっていてもよい。

即ち、本発明においては、基本ユニットとして形状の繰り返しが起こっており、<sup>20</sup>その基本ユニットでみて、セルの断面の面積比が異なっている。したがって、外周部の1～2セルまでも厳密に測定した場合、本発明に入る場合がある。その場合は、外周部の2セルを取り除いて計測するか、基本ユニットの繰り返しとなら

ない箇所を省いて計測することになる。

例えば、貫通孔の長手方向に垂直な断面の形状が、その外周付近近傍以外の部分で、全て同一であり、かつ、その断面形状が同一の貫通孔について、いずれか一方の端部が封止されるとともに、全体として各端面の封止部と開放部とが市松模様を呈するように配置された構成を有するハニカム構造体（例えば、図10、図11参照）は、本発明のハニカム構造体に含まないものとする。

次に、本発明において、多孔質セラミック部材の素材としては、シリコンーセラミック複合材を用いるが、この複合部材を用いると、部材の熱伝導率が向上するだけでなく、とくにセラミック粒子間に介在するシリコンによって、セラミック粒子間の結合力が増大し、そのことによって前記クラックの発生を効果的に防止することができるようになる。

ただし、発明者らの研究によると、セラミック粒子の間にシリコンを介在させて接合してなるシリコンーセラミック複合材から形成してなる多孔質セラミック部材は、シリコンを介在させていない場合に比べてヤング率が低くなる傾向があり、そのヤング率が低くなると、同じ力を加えた時の撓み量が小さくなるので、同程度のディーゼルエンジンの振動や排気ガスの圧力による振動では、該セラミック部材の壁部が撓むようなことはなく、その結果、隔壁に蓄積されたアッシュが剥離しにくくなることを突き止めた。

このような問題に対して銳意研究した結果、上述したアッシュの剥離を容易にするためには、ハニカム構造体（例えば、多孔質セラミック部材）の隔壁の気孔率を30～80%とすること、あるいは、隔壁の表面粗さ（Ra）を1.0～30.0μmとすること、あるいは、隔壁の厚さを0.15～0.45μmとすることが有効であるとの結論を得た。

本発明において、ハニカム構造体の隔壁の気孔率、その表面粗さ（Ra）、その厚さを、上記のような数値範囲内にした場合、大量のパーティキュレートを捕集することができると同時に、大量のアッシュが蓄積されても、アッシュの剥離を容易にすることができます。

この点、従来の排気ガスハニカムフィルタは、多孔質セラミック部材を用いているものの、気孔率が比較的に小さく、またヤング率も比較的低い材料を用いている。即ち、気孔率が比較的小さい従来のフィルタは、そのままではアッシュの剥離を容易にすることはできない。しかし、本発明のように隔壁部の気孔率を大きくした場合には、気孔内壁に排気ガスの流入が促進されるようになり、その結果、大きな隔壁を導いてアッシュの剥離を促進させることができるようになる。

しかも、本発明によれば、シリコンーセラミック複合材がセラミックスとシリコンという2種類の異なる物性をもつ材料が混ざり合って構成されているため、気孔率を比較的に大きくした場合に、隔壁上に蓄積するアッシュを剥離しやすくするものと考えられる。

上述したところから明らかなように、本発明においては、ハニカム構造体を構成する多孔質セラミック部材を、セラミックスとシリコンからなるもの、とりわけ、セラミック粒子の間に接合剤としての作用をもつシリコンを介在させて粒子間接合したものからなるシリコンーセラミック複合材にて形成した点に特徴があり、とくに、このような複合材からなる隔壁の気孔率を30～80%と比較的大きなものとすることが望ましく、さらに望ましい範囲は、30～65%である。

本発明において、上記のメカニズムは必ずしも明らかではないが、上記気孔率が30%未満である場合、排気ガスの流入が部分的にしか起こらず、壁部全体のアッシュを剥離させるのに十分な振動が起こらず、アッシュを容易に剥離させることができないと考えられる。

一方、隔壁の気孔率が80%超である場合、排気ガスの流入が容易になるが、振動が共振せず、却って打ち消されてしまうので、アッシュの剥離効果が低くなるものと考えられる。もちろん単純に壁内に引っかかりやすくなるためであるとも考えられる。加えて、気孔率が80%超だと、強度が下がって、熱衝撃にも弱いものとなる。

なお、上記気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法及び走査型電子顕微鏡（SEM）による測定等、公知の方法により測定することができる。

本発明において、上記隔壁の表面粗さは、JIS B 0601 - 2001 に規定された算術平均粗さ ( $R_a$ ) に換算して、1. 0 ~ 30. 0  $\mu\text{m}$  の範囲であることが望ましい。

その隔壁の表面粗さ ( $R_a$ ) が 1. 0 未満の場合、メカニズムは定かではないが、排気ガスの流入が起こりにくく、ヤング率が低いことから、排気ガス流入による振動が起こりにくく、アッシュの剥離効果が小さくなる。一方、隔壁の表面粗さ ( $R_a$ ) が 30. 0  $\mu\text{m}$  を越えるものでは、排気ガスの流入が起こりやすくなるが、振動が共振せず、打ち消されてしまうために、アッシュの剥離効果が小さくなると考えられる。もちろん単純に壁内に引っかかりやすくなるためと考えられる。

また、本発明において、壁部の厚さは、0. 15 ~ 0. 45 mm の範囲とすることが、熱衝撃に強く、かつアッシュを剥離しやすくする点で望ましい。

そのメカニズムは定かではないが、壁部の厚みが 0. 45 mm より大きい場合には、排気ガスの流入が起こりにくく、ヤング率が低いことから、排気ガス流入による振動が起こりにくいために、アッシュの剥離効果が小さくなり、一方、壁部の厚みが 0. 15 mm 未満の場合には、排気ガスの流入が起こりやすくなるが、振動が共振せず、打ち消されてしまうため、アッシュの剥離効果が小さくなると考えられ、これに加えて、強度が低下して、熱衝撃にも弱いものとなると考えられる。

また、本発明のハニカム構造体において、シリコンーセラミック複合材を構成するセラミック粒子間に介在し、セラミック粒子同士を結合するシリコンとしては、たとえば、単結晶シリコン、金属シリコン、アモルファスシリコン等を用いることができるが、結晶性が高いものほど好ましい。

具体的には、上記多孔質セラミック部材（シリコンーセラミック複合材）は、そのX線回折における Si のピーク ( $2\theta = 28^\circ$  付近) の半値幅が  $0. 6^\circ$  以下であるようなものを用いることが望ましい。

本発明者らの研究によると、セラミック粒子間にシリコンを介在させて接合し

てなる上記シリコンーセラミック複合材の熱伝導率は、上記シリコンの結晶性によって、得られるハニカム構造体の熱伝導率が大きく変動することがわかつた。また、前述したアッシュの剥離除去に対しても、結晶性を高くするほどアッシュの剥離除去能力が向上することがわかつた。

すなわち、ハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク（ $2\theta = 28^\circ$ 付近）の半値幅が $0.6^\circ$ 以下となる程度に、セラミック粒子を接合するシリコンの結晶性を高めることにより、上記ハニカム構造体の熱伝導率が非常に優れたものとなる。その結果、ハニカム構造体の熱拡散性が向上し、該ハニカム構造体に温度分布が生じた場合や、冷熱サイクルが繰り返された場合であっても、あまり熱応力が蓄積されず、耐熱衝撃性に優れたものとなる。

また、シリコンの結晶性は高いほど、アッシュの剥離除去能力が向上する。そのメカニズムは定かではないが、結晶性を高くすることで、シリコン自体の格子振動が起りやすくなること、すなわち、結晶性の高いシリコンとセラミック粒子が共振しやすくなるためであると考えられる。

上記多孔質セラミック部材のX線回折におけるSiのピーク（ $2\theta = 28^\circ$ 付近）の半値幅が $0.6^\circ$ を超えると、シリコンの結晶性が低いため、たとえ、シリコンをセラミック粒子の接合に用いてもハニカム構造体の熱伝導率が充分に高いものとならず、耐熱衝撃性も不充分なものとなるからである。しかも、シリコン自体の格子振動が起りにくくなるので、シリコンがセラミック粒子の振動を全て打ち消してしまうことも考えられる。

なお、上記多孔質セラミック部材のX線回折におけるSiのピーク（ $2\theta = 28^\circ$ 付近）の半値幅は、 $0.1^\circ$ 以上であることが望ましい。このピーク値が、 $0.1^\circ$ 未満の場合には、上記結晶質シリコンの結晶性が高くなりすぎるため、ハニカム構造体に冷熱サイクルを何度も繰り返すと、セラミック粒子と結晶質シリコンとの界面において微小クラックが発生する惧れがある。そのような場合、微小クラックがさらに大きなクラックに進展しやすくなると共に、シリコンとセラミック粒子が引っ張りあって共振しにくくなるので、振動が打ち消されやす

くなると考えられる。

本発明のハニカム構造体は、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材からなるものであるが、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束された組合せ集合体として構成されたものであってもよく（以下、これを「集合体型ハニカム構造体」という）、また全体が単一の部材として形成された多孔質セラミック部材から構成されていてもよい（以下、これを「一体型ハニカム構造体」という）。

上記集合体型ハニカム構造体の場合、壁部は、多孔質セラミック部材の貫通孔を隔てる隔壁と、多孔質セラミック部材の外壁及び多孔質セラミック部材間の接着材層として機能しているシール材層とから構成されており、上記一体型ハニカム構造体の場合、一種類の隔壁のみにより構成されている。

図1は、ハニカム構造体の一例である集合体型ハニカム構造体の具体例を模式的に示した斜視図であり、図2（a）は、図1に示したハニカム構造体を構成する多孔質セラミック部材の一例を模式的に示した斜視図であり、（b）は、（a）に示した多孔質セラミック部材のA-A線断面図である。

図1および図2に示したように、本発明にかかるハニカム構造体10（以下、単に「ハニカムフィルタ」という）は、多孔質セラミック部材20がシール材層14を介して複数個結束されて円柱状のセラミックブロック15を構成し、この20セラミックブロック15の外周部には、シール材層13が設けられている。

上記多孔質セラミック部材20は、その長手方向に多数の貫通孔21が並設されているが、この貫通孔21は、長手方向に垂直な断面の面積が相対的に大きい大容積貫通孔21aと、上記断面の面積が相対的に小さい小容積貫通孔21bとの2種類からなり、大容積貫通孔21aは、ハニカムフィルタ10の排気ガス出口側の端部が封止材22により封止される一方、小容積貫通孔21bは、ハニカムフィルタ10の排気ガス入口側の端部が封止材22により封止され、これらの貫通孔21a、21b同士を隔てる隔壁23がフィルタとして機能するようにな

っている。

すなわち、大容積貫通孔 21 a に流入した排気ガスは、必ずこれらの貫通孔 21 a、21 b 同士を隔てる隔壁 23 を通過した後、小容積貫通孔 21 b から流出するようになっている。

5 本発明の上記ハニカムフィルタは、排気ガスが流入する大容積貫通孔 21 a が、隔壁 23 を通過した後に通過する小容積貫通孔 21 b よりも相対的に容積が大きくなっている、全て同じ容積の貫通孔が形成されたハニカムフィルタと比べると、排気ガスが通過する隔壁部分の面積（濾過面積）は、小さくなっている。

10 このようなハニカムフィルタにおいては、図 6 に示すように、大容積貫通孔 21 a の隔壁全体にパティキュレートが一様に蓄積される。これは、排気ガスは、大容積貫通孔 21 a から小容積貫通孔 21 b へ向かって、フィルタの壁を直接流入（直接流入隔壁を通過）する以外にも、隔壁内の気孔部分を通過（間接流入隔壁を通過）していったり、孔のなかで渦をまいたりするような多様な流れを生じさせ、結果的に大容積貫通孔 21 a の壁に一様に蓄積されるからであると考えら  
15 れる。

その結果として、直接排気ガスが流入する濾過壁の減少や、小容積貫通孔内に排気ガス等を通過させた際の抵抗が高くなるため、全て同じ容積の貫通孔が形成された従来のフィルタと比べると、初期圧力損失が若干劣ることになる。

20 この点、本発明にかかるハニカムフィルタでは、使用するにつれて、大容積貫通孔 21 a の壁に一様にパティキュレートが蓄積され、従来のフィルタと比べて同じ量のパティキュレートを蓄積させたとき、フィルタ内での流れが最も多い大容積貫通孔 21 a と小容積貫通孔 21 b との間の隔壁部分に蓄積するパティキュレートの厚みを減少させることができる。従って、使用開始から時間が経過するにつれて、全て同じ容積の貫通孔が形成されたフィルタと比べると、圧力損失が小さくなる。

25 このようなハニカムフィルタでは、圧力損失の増加を効果的に抑えることができるので、従来のフィルタと比べて、単位体積当たりのパティキュレートの捕捉

可能な量が多くなり、フィルタの再生が必要となるまでの期間が長くなる。

また、パティキュレート（アッシュ）の蓄積量が多くなると、そのままで使用することができなくなり、排気管から取り出して逆洗浄を行うか、廃棄することとなるが、このような逆洗浄等を必要とするまでの期間も長くすることができ、  
5 長寿命となる。以下、逆洗浄等をするまでの期間を単に寿命という。

本発明にかかるハニカム構造体においては、上述した貫通孔は2種類のものを用い、とくに、隣り合う大容積貫通孔の断面の重心間距離と、隣り合う小容積貫通孔の断面の重心間距離とを等しくしたものを用いることが好ましい（図4参照）。

なお、この場合、「隣り合う上記大容積貫通孔の断面の重心間距離」とは、一の大容積貫通孔の長手方向に垂直な断面における重心と、他の大容積貫通孔の長手方向に垂直な断面における重心との最小の距離をいい、一方、「隣り合う上記小容積貫通孔の断面の重心間距離」とは、一小容積貫通孔の長手方向に垂直な断面における重心と、他の小容積貫通孔の長手方向に垂直な断面における重心との最小の距離のことをいう。  
10

15 よって、大容積貫通孔と小容積貫通孔とは、壁部を隔てて上下方向及び左右方向に交互に並設されており、各方向における大容積貫通孔の長手方向に垂直な断面の重心と小容積貫通孔の長手方向に垂直な断面の重心とは、常に一直線上に存在する。

従って、「隣り合う大容積貫通孔の断面における重心間距離」及び「隣り合う小容積貫通孔の断面における重心間距離」とは、その長手方向に垂直な断面において、互いに斜め方向に位置して隣り合う大容積貫通孔及び小容積貫通孔の重心間の距離をいう。  
20

25 このような構成を有するハニカム構造体は、大容積貫通孔21aに流入した排気ガスは、必ずこれらの貫通孔21a、21b同士を隔てる隔壁23を通過した後、小容積貫通孔21bから流出するようになっている。

また、本発明にかかるハニカム構造体において、隣り合う大容積貫通孔21aの上記断面の重心間距離と、隣り合う小容積貫通孔21bの上記断面の重心間距

離とが等しいことが望ましい。

このような構成によれば、再生時に熱が均一に拡散する結果、温度分布が均一になりやすく、長期間繰り返し使用しても、熱応力に起因するクラック等が発生することがなく、耐久性に優れたフィルタを提供することができる。

5 なお、セラミックブロック15の周囲に形成されたシール材層13は、本発明のハニカム構造体10を上記ハニカムフィルタとして使用した際に、セラミックブロック15の外周から排気ガスの漏れを防止するため、又は形状を整えるために形成されている。従って、本発明のハニカム構造体の用途によっては必ずしも必要でない。

10 また、図3(a)は、本発明にかかるハニカム構造体の別の実施形態である一体型ハニカム構造体の具体例を模式的に示した斜視図であり、(b)は、そのB-B線断面図である。

15 図3(a)に示したように、ハニカムフィルタ30は、多数の貫通孔31が壁部33を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミックブロック35を含んで構成されている。

20 貫通孔31は、長手方向に垂直な断面の面積が相対的に大きい大容積貫通孔31aと、上記断面の面積が相対的に小さい小容積貫通孔31bとの2種類の貫通孔からなり、大容積貫通孔31aは、ハニカムフィルタ30の排気ガス出口側の端部で封止材32により封止される一方、小容積貫通孔31bは、ハニカムフィルタ30の排気ガス入口側の端部で封止材32により封止され、これらの貫通孔31a、31b同士を隔てる隔壁33がフィルタとして機能するようになっている。

25 図3には示していないが、多孔質セラミックブロック35の周囲には、図1に示したハニカムフィルタ10と同様に、シール材層が形成されていてもよい。

このハニカムフィルタ30では、多孔質セラミックブロック35が1部材として形成された一体構造とした以外は、ハニカムフィルタ10と同様に構成されており、大容積貫通孔31aに流入した排気ガスは、貫通孔31a、31b同士を

隔てる隔壁 3 3 を通過した後、小容積貫通孔 3 1 b から流出するようになってい  
る。

上記実施形態によるハニカムフィルタは、排気ガスが流入する大容積貫通孔 3  
1 a が、隔壁 3 3 を通過した後に通過する小容積貫通孔 3 1 b よりも相対的に容  
5 積が大きくなっており、全て同じ容積の貫通孔が形成されたハニカムフィルタと  
比べると、排気ガスが通過する隔壁部分の面積（濾過面積）は、小さくなっている。  
る。

しかし、上述したハニカムフィルタにおいては、図 6 に示すように、パティキ  
ュレートが大容積貫通孔 3 1 a の隔壁全体に一様に蓄積される。これは、排気ガ  
10 スは、大容積貫通孔 3 1 a から小容積貫通孔 3 1 b へ向かって、フィルタの壁を  
直接流入する以外にも、隔壁内の気孔部分を通過していったり、孔のなかで渦を  
まいたりするような多様な流れを生じさせ、結果的に大容積貫通孔 3 1 a の壁に  
一様に蓄積されるからであると考えられる。

その結果として、直接排気ガスが流入する濾過壁の減少や、小容積貫通孔内に  
15 排気ガス等を通過させた際の抵抗が高くなるために、全て同じ容積の貫通孔が形  
成されたフィルタと比べると、初期圧力損失が若干劣ることになる。

しかしながら、使用するにつれて、大容積貫通孔 3 1 a の壁に一様にパティキ  
ュレートが蓄積され、従来のフィルタと比べて同じ量のパティキュレートを蓄積  
させたとき、フィルタの流れが最も多い大容積貫通孔 3 1 a と小容積貫通孔 3 1  
20 b との間の隔壁部分に蓄積するパティキュレートの厚みを減少させることができ  
る。従って、使用開始から時間が経過するにつれて、全て同じ容積の貫通孔が形  
成されたフィルタと比べると、圧力損失が小さくなる。

このようなハニカムフィルタでは、圧力損失の増加を抑えることができるので、  
従来のフィルタと比べて、単位体積当たりのパティキュレートの捕捉可能な量が  
25 多くなり、フィルタの再生が必要となるまでの期間が長くなり、また、寿命も長  
くなる。

また、上記のようなハニカムフィルタ 3 0において、隣り合う大容積貫通孔 3

1 a の上記断面の重心間距離と、隣り合う小容積貫通孔 3 1 b の上記断面の重心間距離とが等しく形成されているので、再生時に熱が均一に拡散して、温度分布が均一になりやすく、長期間繰り返し使用しても、熱応力に起因するクラック等が発生することのない耐久性に優れるフィルタとなる。

5 本発明にかかるハニカム構造体においては、上述したように、多孔質セラミック部材として、セラミック粒子間にシリコンを介在させて接合されてなる複合材を用いる。

本発明において用いることのできるセラミック粒子としては、例えは、コーチェライト、アルミナ、シリカ、ムライト、ジルコニア、イットリア等の酸化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タンゲステン等の炭化物セラミック、窒化アルミニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック等が挙げられるが、これらのセラミックだけに限定されるものではない。

15 本発明にかかるハニカム構造体が、図 1 に示したような集合体型ハニカム構造体である場合には、炭化珪素を用いることが望ましい。耐熱性が大きく、機械的特性及び化学的安定性に優れるとともに、熱伝導率も大きいからである。

また、本発明にかかるハニカム構造体が、図 3 に示したような一体型ハニカム構造体である場合、コーチェライト等の酸化物セラミックを用いることが望ましい。安価に製造することができるとともに、比較的熱膨張係数が小さく、例えは、  
20 本発明のハニカム構造体を上記ハニカムフィルタとして使用している途中に破壊されることはなく、また、酸化されることもないからである。

本発明にかかるハニカム構造体の熱伝導率は、上記シリコンの結晶性及び使用するセラミック粒子の種類等により決定される。例えは、上記セラミック粒子として炭化物セラミック、窒化物セラミックを使用した場合には、熱伝導率の下限は  $3 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 、上限は  $60 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  であることが望ましく、 $10 \sim 40 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  の範囲がより望ましい。

その理由は、熱伝導率が  $3 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  未満だと、熱伝熱性が悪く、長手方向に

において温度勾配がつきやくなつて、全体的にクラックが入りやすくなるからである。一方、 $60\text{ W/m}\cdot\text{K}$ を超えると、熱伝導性がよいものであるが、熱の拡散が大きくなつて温度が上がりにくくなる。また、熱の流出側で冷えやすくなつて、流出側端部で温度勾配がつきやすくなつて、クラックが入りやすくなるからである。

5 また、セラミック粒子として酸化物セラミック（例えば、コーディエライト）を使用した場合には、熱伝導率の下限は $0.1\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、上限は $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ であることが望ましく、 $0.3\sim3\text{ W/m}\cdot\text{K}$ の範囲がより望ましい。

その理由は、熱伝導率が $0.1\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 未満だと、熱伝導性が悪く、長手方  
10 向において温度勾配がつきやくなつて、全体的にクラックが入りやすくなるからである。一方、 $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ を超えると、熱伝導性がよいものであるが、熱の拡散が大きくなつてなかなか温度が上がらなくなる。また、熱の流出側で冷えやすくなつて、流出側端部で温度勾配がつきやすくなつて、クラックが入りやすくなるからである。

15 本発明にかかるハニカム構造体において、多孔質セラミック部材の平均気孔径（直径）は、 $5\sim100\mu\text{m}$ 程度の大きさのものが望ましい。その理由は、平均気孔径が $5\mu\text{m}$ 未満だと、本発明のハニカム構造体を上記ハニカムフィルタとして使用する場合、パティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがあり、一方、平均気孔径が $100\mu\text{m}$ を超えると、パティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パティキュレートを捕集することができず、フィルタとして機能できないことがあるからである。

20 このようなセラミック部材を製造する際に使用するセラミック粒子の粒径は、後の焼成工程で収縮が少ないものが望ましく、例えば、 $0.3\sim50\mu\text{m}$ 程度の平均粒径を有する粉末 $100$ 重量部と、 $0.1\sim1.0\mu\text{m}$ 程度の平均粒径を有する粉末 $5\sim65$ 重量部とを組み合わせたものが望ましい。その理由は、このような粒径のセラミック粒子粉末を上記混合比で混合することで、必要な特性の多孔質セラミック部材を有利に製造することができるからである。

本発明にかかるハニカム構造体において、セラミック部材の貫通孔の端部を封止するために用いられる封止材としては、多孔質セラミックからなるものを用いることが望ましい。その理由は、上記封止材を上記セラミック部材と同じ多孔質セラミックとすることで、両者の接着強度を高くすることができるとともに、封止材の気孔率を上述したセラミックブロックと同様に調整することで、上記セラミックブロックの熱膨張率と封止材の熱膨張率との整合を図ることができ、製造時や使用時の熱応力によって封止材と壁部との間に隙間が生じたり、封止材やその封止材に接触する部分の壁部にクラックが発生したりすることを防止することができるからである。

かかる封止材が多孔質セラミックからなるものの場合、例えば、上述したセラミック部材を構成するセラミック粒子及びシリコンと同様の材料を使用することができる。

本発明にかかるハニカム構造体が、図1に示したような集合体型ハニカム構造体である場合、シール材層13、14は、多孔質セラミック部材20間と、セラミックブロック15の外周面に形成されている。そして、多孔質セラミック部材20相互間に形成されたシール材層14は、複数の多孔質セラミック部材20同士を結束する接着剤として機能し、一方、セラミックブロック15の外周面に形成されたシール材層13は、本発明のハニカム構造体を上記ハニカムフィルタとして使用する場合、本発明のハニカム構造体10を内燃機関の排気通路に設置した際に、セラミックブロック15の外周から排気ガスが漏れ出すことを防止するための封止材として機能する。

上記シール材層を構成する材料としては、例えば、無機バインダーと、有機バインダーと、無機纖維及び／又は無機粒子とからなるもの等を挙げができる。

上述したシール材層は、多孔質セラミック部材間及びセラミックブロックの外周に形成されているが、これらのシール材層は、同じ材料からなるものであってもよく、異なる材料からなるものであってもよい。さらに、上記シール材層が同

じ材料からなるものである場合、その材料の配合比は同じものであってもよく、異なるものであってもよい。

上記シール材中に含まれる無機バインダーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上5を併用してもよい。上記無機バインダーの中では、シリカゾルが望ましい。

また、上記シール材中に含まれる有機バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を挙げができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記有機バインダーの中では、カルボキシメチルセルロースが望10ましい。

さらに、上記シール材中に含まれる無機纖維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等を挙げができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機纖維の中では、シリカーアルミナファイバーが望ましい。

上記シール材中に含まれる無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉15末又はウィスカー等を挙げができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機粒子の中では、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。

上記シール材層14は、緻密体からなるものでもよく、本発明のハニカム構造20体を上記ハニカムフィルタとして使用する場合、その内部への排気ガスの流入が可能になるように、多孔質体が好ましいが、シール材層13については、緻密体からなるものであることが望ましい。その理由は、シール材層13は、本発明のハニカム構造体10を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック1255の外周から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で形成されているからである。

図1～図3に示す本発明にかかるハニカム構造体は、円柱状であるが、それに

限定されるべきでなく、柱状であればよい。例えば、橢円柱状や角柱状等の任意の柱状体でよい。

本発明にかかるハニカムフィルタは、大容積貫通孔及び小容積貫通孔の長手方向に垂直な断面（以下、単に「断面」という）の形状は、多角形であることが望ましい。その理由は、多角形とすることにより、フィルタの長手方向に垂直な断面における壁部の面積を減少させることができ、その結果、上記断面に対する大容積貫通孔の断面の面積比（大容積貫通孔群断面積／小容積貫通孔群断面積）（以下においては、単に開口比率という）を容易に高くすることができ、ひいては耐久性に富み、長寿命のフィルタを実現することができるからである。多角形のなかでも4角形以上の多角形が望ましく、特に、大容積貫通孔の断面形状は、8角形であることが望ましい。円形状や橢円形状とすると、壁部の断面の面積が大きくなり、開口比率を高くすることが困難となるからである。

なお、大容積貫通孔のみの断面を4角形、5角形、台形、8角形等の多角形としてもよく、小容積貫通孔のみを上述した多角形としてもよく、両方を多角形としてもよい。また、種々の多角形を混在させてもよい。

本発明にかかるハニカム構造体の上記開口比率は、1.01～9.00であることが望まく、1.01～6.00であることがより望ましい。その理由は、開口比率が1.01未満では、本発明に特有な作用・効果が生じにくく、一方、9.00を超えると、壁部を通った排気ガスが流入する小容積貫通孔の容積が小さすぎるため、圧力損失が大きくなりすぎるからである。

図4(a)～(d)は、集合型フィルタを構成する多孔質セラミック部材の断面の一部を模式的に示した断面図であり、図4(e)は、従来用いられているフィルタにおける断面の一部を模式的に示した断面図である。

なお、一体型フィルタにおける小容積貫通孔及び大容積貫通孔の断面の形状も集合型フィルタの場合と同じ組み合わせになるので、図4を用いて本発明のフィルタにおける小容積貫通孔及び大容積貫通孔の断面形状を説明する。

図4(a)～(e)に示すような多孔質セラミック部材フィルタの開口比率は、

それぞれ 1. 55 (a)、2. 54 (b)、4. 45 (c)、9. 86 (d)、1. 00 (e) である。

また、この図に例示されたものは、大容積貫通孔の長手方向に垂直な断面の形状は、8角形であり、小容積貫通孔の断面の形状は、4角形（正方形）である。

5 上記大容積貫通孔及び／又は小容積貫通孔の断面の角部は、アール（曲線状）に形成されていることが望ましい。その理由は、貫通孔の角部における応力集中を防止することができ、クラックの発生を防止することができるからである。

また、図 4 (a) ~ (d) に示したように、多孔質セラミック部材の外周の角部は、面取りが施されていることが望ましい。その理由は、角部における応力集中を防止することができ、クラックの発生を防止することができるからである。

10 なお、図 4 (d) に示した多孔質セラミック部材 70 では、大容積貫通孔 71 a の断面における重心間距離と、小容積貫通孔 71 b の断面における重心間距離とは等したが、上記開口比率は 9. 86 と非常に大きくなっている。この場合、開口比率が 9. 00 を超える大きなものだと、壁部 73 を通過した排気ガスが流入する小容積貫通孔 71 b の容積が小さすぎるため、圧力損失が大きくなりすぎるから、上述したように気孔率の大きい隔壁 73 をもつ多孔質セラミック部材を用いることが望ましい。

このような構成のハニカム構造体は、貫通孔が全長にわたってそれぞれの断面を変えないことが望ましい。押し出し成形等で容易に製造できるからである。

15 本発明にかかるハニカム構造体は、ディーゼルエンジン等の内燃機関の排気通路にフィルタ (DPF) として設置されることが望ましく、その内燃機関から排出された排気ガスのパーティキュレートは、フィルタを通過する際に隔壁により捕捉され、排気ガスが浄化される。

また、本発明にかかるハニカム構造体を上記排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして使用する場合、セラミックブロックの壁部には、ハニカムフィルタに再生処理を施す際、パーティキュレートの燃焼を促進するための Pt 等の触媒を担持させてもよい。

さらに、本発明にかかるハニカム構造体のセラミックブロック（多孔質セラミック部材）に、例えば、Pt、Rh、Pd等の貴金属又はこれらの合金等の触媒を担持させることで、本発明のハニカム構造体を内燃機関等の熱機関やボイラー等の燃焼装置等から排出される排気ガス中のHC、CO及びNO<sub>x</sub>等の浄化や、  
5 液体燃料又は气体燃料の改質等を行う触媒担持体として使用することができる。

上記触媒は、パティキュレートの燃焼を促進させたり、排気ガス中のCO、HC及びNO<sub>x</sub>等を浄化することができる触媒であればよく、例えば、上記貴金属に加えて、アルカリ金属（元素周期表1族）、アルカリ土類金属（元素周期表2族）、希土類元素（元素周期表3族）、遷移金属元素等を添加したものなどが望ま  
10 しい。

なお、本発明のハニカム構造体を上記触媒担体のみとして使用する場合、上記封止材は必ずしも必要でない。

また、触媒は、セラミックス上にコートすることになるので、気孔をのこすようにコートしてもよいし、壁上にコートしてもよいが、パティキュレートを捕集、  
15 再生させる場合においては、気孔を残すように触媒をコートする方が望ましい。

次に、本発明にかかるハニカム構造体の製造方法の一例について説明する。

本発明のハニカム構造体の構造が、図3に示したように、その全体が一体として形成された一体型ハニカム構造体である場合、まず、上述したようなセラミック粒子とシリコンとを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、図3  
20 に示したハニカム構造体30と略同形状のセラミック成形体を作製する。

上記押出成形では、押出成形機の先端部分に設けられ、多数の細孔が形成された金属製のダイスから上記原料ペーストを連続的に押し出し、所定の長さに切断することで、セラミック成形体を作製できるが、本発明のハニカム構造体を製造するには、上記ダイスに形成された細孔、スリット等の壁面に研磨処理等を行なうことによって、表面粗さを調整することが望ましい。その理由は、上記ダイスの細孔、スリットの壁面は、押出成形において原料ペーストが直接接触する部分であり、その壁面の表面粗さが高いものであると、作製するセラミック成形体の貫

通孔内壁の表面粗さが大きなものとなってしまい、後工程を経て製造するハニカムフィルタの貫通孔内壁の表面粗さを調整することが難しくなるからである。

また、本発明では、造孔作用をもつ造孔材を用いることによって、隔壁の表面粗さを調整してもよい。

5 さらには、上記原料ペーストの粘度、各材料の粒径、配合比等を調整することによって表面粗さを調整することも可能である。

上記原料ペーストは、製造後のセラミック部材の気孔率が30～80%となるものであることが望ましく、例えば、セラミック粒子粉末と粉末シリコンとからなる混合粉末にバインダーおよび分散媒液を加えたものが使用できる。

10 本発明のように、セラミック粒子がシリコンで接合されてなるシリコンーセラミック複合材からハニカム構造体を製造する場合、上記粉末シリコンは、単結晶シリコンのような結晶性の高いシリコンを粉碎して粉末化したものを用いることが望ましい。

15 上記粉末シリコンは、後述する脱脂処理後の加熱処理中に溶けてセラミック粒子の表面を濡らし、セラミック粒子同士を接合する接合材としての役割を担うものである。このようなシリコンの配合量は、セラミック粒子粉末の粒径や形状等によって適宜変わるものであるが、上記混合粉末100重量部に対して、5～50重量部であることが望ましい。

20 シリコンの配合量が5重量部未満だと、粉末シリコンの配合量が少なすぎて、セラミック粒子同士を接合する接合材としての役割を充分に果たすことができないので、得られるハニカム構造体（セラミック部材）の強度が不充分となるからである。

一方、シリコンの配合量が50重量部を超えると、得られるハニカム構造体が緻密化しすぎて、気孔率が低くなり、例えば、本発明のハニカム構造体を排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして使用する場合、パティキュレート捕集中の圧損がすぐに高くなり、フィルタとして充分に機能することができなくなるおそれがある。

上記原料ペーストに含まれるバインダーとしては、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が使用できる。

- 上記バインダーの配合量は、通常、セラミック粒子粉末100重量部に対して、  
5 1～10重量部程度とすることが望ましい。

上記分散媒液としては、例えば、ベンゼン等の有機溶媒、メタノール等のアルコール、水等を使用することができる。上記分散媒液は、原料ペーストの粘度が一定範囲内となるように、適量配合される。

- これらの混合粉末、バインダー及び分散媒液は、アトライター等で混合し、ニードラー等で充分に混練して原料ペーストとした後、該原料ペーストを押出成形して上記セラミック成形体を作製する。  
10

また、上記原料ペーストには、必要に応じて成形助剤を添加してもよい。上記成形助剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を使用することができる。

- 15 上記原料ペーストには、さらに、必要に応じて酸化物系セラミックを成分とする微小中空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。

上記バルーンとしては、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン（FAバルーン）及びムライトバルーン等を使用することができる。これらのなかでは、アルミナバルーンが望ましい。  
20

次に、得られた上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機及び凍結乾燥機等を用いて乾燥させてセラミック乾燥体とした後、所定の貫通孔に封止材となる封止材ペーストを充填し、上記貫通孔に目封じする封口処理を施す。

- 25 上記封止材（充填材）ペーストとしては、例えば、上記原料ペーストと同様のものを用いることができるが、上記原料ペーストで用いた混合粉末に潤滑剤、溶剤、分散剤及びバインダーを添加したものであることが望ましい。その理由は、

上記封口処理の途中で封止材ペースト中のセラミック粒子が沈降することを防止することができるからである。

次に、上記封止材ペーストが充填されたセラミック乾燥体を150～700°C程度に加熱して、上記セラミック乾燥体に含まれるバインダーを除去し、セラミック脱脂体とする脱脂処理を施す。

上記脱脂処理は、上記シリコンが溶融する温度よりも低い温度にて実施することが望ましく、また、その脱脂雰囲気は、酸化性雰囲気であってもよく、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気であってもよい。

なお、上記脱脂雰囲気は、使用するバインダーの量やセラミック粒子の種類等を考慮して適宜最適な雰囲気が選択される。

次に、上記セラミック脱脂体を1400～1600°C程度に加熱し、粉末シリコンを軟化（溶融）させ、セラミック粒子が上記シリコンにより接合されてなるセラミック多孔体を製造する。

ここで、本発明では、表面粗さを変更させるために、上記セラミック乾燥体の脱脂及び焼成の条件を調整する。すなわち、上記脱脂焼成時において、セラミック部材から造孔材、成形助剤等が揮発し、気孔を生じさせることもあるが、その際に、貫通孔内に十分な雰囲気ガスを通過させることが必要である。

なお、上記セラミック多孔体のX線回折におけるSiのピーク（ $2\theta = 28^\circ$ 付近）の半値幅は、0.6°を超えるものであり、その結晶性が低いものである。

上記セラミック多孔体を更に1800～2100°C程度に加熱し、上記セラミック粒子を接合しているシリコンを結晶化させ、結晶質シリコンとすることにより、多孔質セラミックからなり、その全体が一体として形成された本発明のハニカム構造体（セラミックブロック）を製造することができる。

なお、このようにして製造したハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク（ $2\theta = 28^\circ$ 付近）の半値幅は、0.6°以下となり、その結晶性が非常に高いものとなる。

なお、セラミック粒子が、X線回折におけるSiのピークの半値幅が0.6°

を超えるような結晶性の低いシリコンで接合されたハニカム構造体を製造する場合には、上述した粉末シリコンとしてアモルファスシリコンのような結晶性の低いものを用い、1400～1600℃の温度範囲で加熱し、上記シリコンによりセラミック粒子を接合する方法をとることが好ましい。

5 本発明のハニカム構造体の構造が、図1に示したような、多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成された集合体型ハニカム構造体の場合、まず、上述したセラミック粒子とシリコンとを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、図2に示した多孔質セラミック部材20のような形状の生成形体を作製する。

10 なお、上記原料ペーストは、上述した一体型ハニカム構造体において説明した原料ペーストと同様のものを使用することができる。

次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機等を用いて乾燥させて乾燥体とした後、該乾燥体の所定の貫通孔に封止材となる封止材ペーストを充填し、上記貫通孔を目封じする封口処理を施す。

15 なお、上記充填材ペーストは、上述した一体型ハニカム構造体において説明した充填材ペーストと同様のものを使用することができ、上記封口処理は、充填材ペーストを充填する対象が異なるほかは、上述した一体型ハニカム構造体の場合と同様の方法を使用することができる。

さらに、上記封口処理を経た乾燥体に上述した一体型ハニカム構造体と同様の条件で脱脂処理を施してセラミック多孔体を製造し、さらに、上記一体型ハニカム構造体と同様の条件で加熱し、焼成を行うことにより、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミック部材を製造することができる。

次に、シール材層14となるシール材ペーストを均一な厚さで塗布して、順次他の多孔質セラミック部材20を積層する工程を繰り返し、所定のサイズの角柱状の多孔質セラミック部材20の積層体を作製する。

なお、上記シール材ペーストを構成する材料としては、上述した本発明のハニカム構造体において説明した通りであるのでここではその説明を省略する。

次に、この多孔質セラミック部材 20 の積層体を加熱してシール材ペースト層 51 を乾燥、固化させてシール材層 14 とし、その後、例えば、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を図 1 に示したような形状に切削することで、セラミックブロック 15 を作製する。

5 そして、セラミックブロック 15 の外周に上記シール材ペーストを用いてシール材層 13 を形成することによって、多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成される本発明のハニカム構造体を製造することができる。

また、本発明にかかるハニカム構造体の隔壁表面には、パティキュレートの燃焼を促進させたり、排気ガス中の CO、HC 及び NO<sub>x</sub> 等を浄化させることができ 10 10 る触媒を担持した触媒コート層を設けてもよい。

上記触媒としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属を使用することができる。また、必要に応じて、貴金属に加えて、アルカリ金属（元素周期表 1 族）、アルカリ土類金属（元素周期表 2 族）、希土類元素（元素周期表 3 族）、遷移金属元素等を添加してもよい。

15 前記触媒コート層は、セラミック部材の表面、とくに隔壁を構成する粒子表面上に形成される層であって、少なくとも、上記貴金属等からなる触媒を用いることが求められるが、高比表面積のアルミナや、ジルコニア、チタニア、シリカからなるサポート材層を介して上記触媒を担持したものとすることが望ましい。

以下の説明における、触媒コート層は、触媒として白金を用い、サポート材層 20 としてアルミナを用いた例で説明する。

まず、溶液作製方法としては、サポート材の粉末を粉碎機等で微細に粉碎し、サポート材の粉末を溶液と攪拌し混合することで、溶液を製作する。具体的には、まず、 $\gamma$ -アルミナ等の酸化物の粉末をゾルゲル法等によって製作する。このとき、触媒のコート層として用いるために出来るだけ高い比表面積を有したものであることがよく、望ましくは  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の高い比表面積値を有するものを選択することが望ましい。よって、比表面積が高いことから、 $\gamma$ -アルミナを選択することが望ましい。

これらの粉末に、水和アルミナ、アルミナゾル、シリカゾルのような、無機質のバインダーや、純水、水、アルコール、ジオール、多価アルコール、エチレングリコール、エチレンオキシド、トリエタノールアミン、キシレンなどの溶媒を5～20wt%程度加え、粉碎して攪拌する。

5 実際にサポート材として用いられる酸化物（アルミナ）が500nm以下程度になるまで、粉碎を行なう。細かく粉碎することで隔壁の表層にコートされた従来技術のウォッシュコートによる触媒コート層とは異なり、セラミック部材の隔壁粒子上に均一にアルミナ膜を形成することができる。

次に、セラミック部材の隔壁表面に上記金属酸化物の粉末入り溶液を塗布して、  
10 含浸させる。その際、110～200°Cで2時間程度の加熱を行なって乾燥させた後、本焼成を行なう。

本焼成の温度は、好ましくは500～1000°Cであり、処理時間は1～20時間が好ましい。焼成温度が500°Cより低いと結晶化が進まないからであり、一方、1000°Cよりも高いと、結晶が進行しすぎて、表面積が低下する傾向にあるからである。また、これらの工程前後の質量を測定することで、担持量を計算することができる。

なお、アルミナ含浸を行なう前に、セラミック部材の隔壁において、各々の粒子表面に濡れ性を向上させる処理を行なうことが望ましい。例えば、HF溶液によって、炭化珪素粒子表面を改質させると、触媒溶液との濡れ性が向上されることになり、触媒コート層を形成後の表面粗さが高いものとなる。

次に、白金の担持を行なう。白金が入った溶液をセラミック部材の吸水分のみ、ピペットで滴下した後、110°Cで2時間乾燥し、窒素雰囲気で、500～1000°Cで乾燥して、金属化をはかることができる。

以上説明した本発明によるフィルタの用途は、特には限定されないが、車両の排気ガス浄化装置に用いる場合は、図5に示した車両の排気ガス浄化装置に設置することが望ましい。この図5は、本発明のハニカム構造体（ハニカムフィルタ）が設置された車両の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

上記排気ガス浄化装置 600 は、主に、本発明によるハニカムフィルタ 60 と、そのハニカムフィルタ 60 の外側を覆うケーシング 630 と、ハニカムフィルタ 60 とケーシング 630 との間に配置された保持シール材 620、及び、ハニカムフィルタ 60 の排気ガス流入側に設けられた加熱手段 610 とから構成されて 5 いる。ケーシング 630 の排気ガスが導入される側の端部には、エンジン等の内燃機関に連結された導入管 640 が接続されており、ケーシング 630 の他端部には、外部に連結された排出管 650 が接続されている。なお、図 5 中、矢印は排気ガスの流れを示している。

また、図 5において、ハニカムフィルタ 60 の構造は、図 1 に示したハニカム構造体 10 と同様であってもよく、図 3 に示したハニカム構造体 30 と同様であってもよい。

このように構成された排気ガス浄化装置 600 では、エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスは、導入管 640 を通ってケーシング 630 内に導入され、ハニカムフィルタ 60 の貫通孔から壁部（隔壁）を通過してこの壁部（隔壁）で 15 パティキュレートが捕集されて浄化された後、排出管 650 を通って外部へ排出されることとなる。

そして、ハニカムフィルタ 60 の壁部（隔壁）に大量のパティキュレートが堆積し、圧損が高くなると、ハニカムフィルタ 60 の再生処理が行われる。

上記再生処理では、加熱手段 610 を用いて加熱されたガスをハニカムフィルタ 60 の貫通孔の内部へ流入させることで、ハニカムフィルタ 60 を加熱し、壁部（隔壁）に堆積したパティキュレートを燃焼除去させるのである。

また、ポストインジェクション方式を用いてパティキュレートを燃焼除去してもよい。

なお、ハニカムフィルタ 60 の壁部（隔壁）に、パティキュレートの燃焼を促進するための Pt 等の触媒を担持させた場合、パティキュレートの燃焼温度が低下するため、加熱手段 610 によるハニカムフィルタ 60 の加熱温度を低くすることができる。

以下、本発明にかかるセラミック構造体を、具体的な実施例を用いて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの例示のものに限定されるものではない。

### 実施例

#### 5 (実施例 1)

実施例 1 は、以下の (A) のように調製された炭化珪素粉末と単結晶シリコン粉末とを主として含む原料ペースト A 1 を用いて、以下の (B) に記載されたような方法で、図 4 (a)～(c) に示すような異なる貫通孔断面形状 (B 1～B 3) を有する 3 種類のセラミック多孔体を作製するとともに、これらの各セラミック多孔体の複数個をシール材層を介して結束してなる 3 種類の集合体型ハニカム構造を作製し、それらを実施例 1. 1～1. 3 とした。

また、原料ペースト A 1 を用いて、図 13、14、15 に示すような異なる貫通孔断面形状 (B 4～B 6) を有する 3 種類のセラミックブロックを作製し、これらの各セラミックブロックから 3 種類の一体型ハニカム構造を作製し、それらを実施例 1. 4～1. 6 とした。以下、具体的に説明する。

#### (A) 原料ペースト A 1 の調製

平均粒径 30 μm の  $\alpha$  型炭化珪素粉末 80 重量% と、平均粒径 4 μm の単結晶シリコン粉末 20 重量% とを混合し、得られた混合粉末 100 重量部に対して、有機バインダー (メチルセルロース) を 6 重量部、界面活性剤 (オレイン酸) を 2.5 重量部、水を 24 重量部加えて混練して原料ペーストを調製し、この原料ペーストを A 1 とした。

#### (B) 集合体型ハニカム構造体の作製

(1) 上記 (A) で調合した原料ペースト A 1 を押出成形機に充填し、10 cm/ 分の押出速度にて、生のセラミック多孔体を作製した。

なお、上記押出成形では、押出成形機の先端部分に設ける金属製のダイスを替えることによって、異なる貫通孔断面形状を有する 3 種類の生のセラミック多孔体を作製した。

(2) 上記(1)で作製した3種類の生のセラミック多孔体をマイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、セラミック乾燥体とした後、上記セラミック多孔体と同様の組成の封止材ペーストを所定の貫通孔に充填し、さらに再び乾燥機を用いて乾燥させた後、酸化雰囲気下550°Cで3時間脱脂して、3種類のセラミック脱脂体を得た。  
5

(3) 上記(2)で得られた各セラミック脱脂体をアルゴン雰囲気下1400°C、2時間の条件で加熱し、単結晶シリコンを溶融させて炭化珪素粒子をシリコンで接合させた。

(4) その後、常圧のアルゴン雰囲気下、2150°C、2時間の焼成処理にて、上記シリコンを結晶化して、気孔率が45%、平均気孔径が10 μm、サイズが34.3mm×34.3mm×150mmであり、貫通孔断面形状が図4(a)～(c)に示すような3種類(B1～B3)の多孔質セラミック部材を作製した。  
10

(5) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー30重量%、平均粒径0.6μmの炭化珪素粒子21重量%、シリカゾル15重量%、カルボキシメチルセルロース5.6重量%、及び、水28.4重量%を含む耐熱性のシール材ペーストを調製した。  
15

(6) 上記(5)で調製したシール材ペーストを用いて、上記(4)で得られた同一種類の多孔質セラミック部材の複数個を結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、直径が140mmであり、貫通孔断面形状(B1～  
20 B3)がことなる3種類の円柱形状のセラミックブロックを作製した。

このとき、上記各多孔質セラミック部材を結束するシール材層の厚さが1.0mmとなるように調整した。

(7) 次いで、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー(ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm)23.3重量%、無機粒子として平均粒径0.3μmの炭化珪素粉末30.2重量%、無機バインダーとしてシリカゾル(ゾル中のSiO<sub>2</sub>の含有率：30重量%)7重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース0.5重量%及び水39重量%を混合、  
25

混練してシール材ペーストを調製した。

- (8) 上記(7)で調製したシール材ペーストを用いて、上記(6)で得られた3種類の円柱形状のセラミックブロックの外周面に厚さ1.0mmのシール材ペースト層を形成した後、このシール材ペースト層を120°Cで乾燥して、円柱形状で排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能する3種類のハニカム構造体を製造した。

5 (C) 一体型ハニカム構造体の作製

- (1) 上記(A)で調合したセラミック粒子とシリコンとを主成分とする原料ペーストA1を用いて押出成形を行い、図13、14、15に示すような貫通孔断面形状(B4～B6)を有するハニカム構造体とほぼ同じ形状のセラミック成形体を作製した。

10 (2) 上記(B)の工程(2)～(4)とほぼ同様な処理により、気孔率が45%、平均気孔径が10μm、サイズが34.3mm×34.3mm×150mmであり、貫通孔断面形状が図13、14、15に示すような3種類(B4～B6)のセラミックブロックを作製した。

- 15 (3) 上記(B)の工程(7)で調製したシール材ペーストを用いて、上記(2)で得られた3種類の円柱形状のセラミックブロックの外周面に厚さ1.0mmのシール材ペースト層を形成した後、このシール材ペースト層を120°Cで乾燥して、円柱形状で排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能する3種類のハニカム構造体を製造した。

20 なお、上記実施例1.1～1.6にかかるハニカム構造体の貫通孔断面形状B1～B6について説明する。

B1は、図4(a)に示すような集合体型ハニカム構造体を形成する多孔性セラミック部材20の貫通孔断面形状であり、具体的には、貫通孔の数が289個、隔壁23の厚さが0.4mmであり、一方の端面においては、大容積貫通孔のみが充填材によって封止され、他方の端面においては、小容積貫通孔のみが充填材によって封止された構成である。

より具体的には、大容積貫通孔21aの長手方向に垂直な断面における幅は、

1. 65 mm、小容積貫通孔21bの上記断面における幅は、1.33 mmであり、多孔質セラミック部材20の長手方向に垂直な断面における、大容積貫通孔21aの面積割合は、38.2%であり、小容積貫通孔21bの面積割合は、24.6%であった。

5 上記多孔質セラミック部材20において、隣り合う大容積貫通孔21aの断面の重心間距離、及び、隣り合う小容積貫通孔21bの上記断面の重心間距離は、2.68 mmであり、開口比率は、1.55であった。

同様に、B2は、図4 (b) に示すような集合体型ハニカム構造体を形成する多孔性セラミック部材40の貫通孔断面形状であり、隔壁43の厚さは、0.4 m  
10 m、大容積貫通孔41aの長手方向に垂直な断面における幅は、1.84 mm、  
小容積貫通孔41bの長手方向に垂直な断面における幅は、1.14 mmであり、  
多孔質セラミック部材40の長手方向に垂直な断面における、大容積貫通孔41  
aの面積割合は、46.0%であり、小容積貫通孔41bの面積割合は、18.1%  
であった。

15 上記B2を有する多孔質セラミック部材40において、隣り合う大容積貫通孔41aの断面の重心間距離、及び、隣り合う小容積貫通孔41bの上記断面の重心間距離は、2.72 mmであった。また、開口比率は、2.54であった。

同様に、B3は、図4 (c) に示すような集合体型ハニカム構造体を形成する多孔性セラミック部材50の貫通孔断面形状であり、隔壁53の厚さは、0.4 m  
20 m、大容積貫通孔51aの長手方向に垂直な断面における幅は、2.05 mm、  
小容積貫通孔51bの長手方向に垂直な断面における幅は、0.93 mmであり、  
多孔質セラミック部材50の長手方向に垂直な断面における、大容積貫通孔51  
aの面積割合は、53.5%であり、小容積貫通孔51bの面積割合は、12.0%  
であった。

25 上記B3に係る多孔質セラミック部材50において、隣り合う大容積貫通孔51aの断面の重心間距離、及び、隣り合う小容積貫通孔51bの上記断面の重心間距離は、2.79 mmであった。また、開口比率は、4.45であった。

同様に、B 4は、基本的には、図13に示すような一体型ハニカム構造体を形成する多孔質セラミック部材の貫通孔断面形状であり、その多孔質セラミック部材の隔壁の厚さは、0.3mm、大容積（六角形）貫通孔の長手方向に垂直な断面における幅（対向する辺間の距離）は、2.25mm、小容積（三角形）貫通孔の長手方向に垂直な断面における幅（一の頂点から対辺までの垂線の長さ）は、0.825mmであり、上記多孔質セラミック部材の長手方向に垂直な断面における、上記大容積貫通孔の面積割合は、58.4%であり、上記小容積貫通孔の面積割合は、10.5%であった。

上記B 4に係る多孔質セラミック部材において、隣り合う上記大容積貫通孔の断面の重心間距離は、2.60mmであり、隣り合う上記小容積貫通孔の上記断面の重心間距離は、1.70mmであり、また、開口比率は、5.58であった。

同様に、B 5は、基本的には、図14に示すような一体型ハニカム構造体を形成する多孔質セラミック部材の貫通孔断面形状であり、その多孔質セラミック部材の隔壁の厚さは、0.4mm、大容積貫通孔の長手方向に垂直な断面における幅（対向する辺間の距離）は、3.0mm、小容積貫通孔の長手方向に垂直な断面における最大幅は、2.14mm、最小幅は、0.7mmであり、上記多孔質セラミック部材の長手方向に垂直な断面における、上記大容積貫通孔の面積割合は、44.4%であり、上記小容積貫通孔の面積割合は、23.2%であった。

上記B 5に係る多孔質セラミック部材において、隣り合う上記大容積貫通孔の断面の重心間距離は、4.5mmであり、隣り合う上記小容積貫通孔の上記断面の重心間距離は、2.3mmであり、また、開口比率は、1.91であった。

同様に、B 6は、基本的には、図15に示すような一体型ハニカム構造体を形成する多孔質セラミック部材400の貫通孔断面形状であり、その多孔質セラミック部材400は、その長手方向に多数の貫通孔が並設されており、この貫通孔は、長手方向に垂直な断面の面積が相対的に大きい大容積貫通孔401aと、上記断面の面積が相対的に小さい小容積貫通孔401bと、大容積貫通孔401aより小さく小容積貫通孔401bよりも大きい中容積貫通孔402との3種類か

らなり、断面形状がほぼ正方形の大容積貫通孔401a及び小容積貫通孔401bは、フィルタ400の排気ガス出口側の端部で封止材により封止される一方、断面形状が長方形の中容積貫通孔402は、フィルタ400の排気ガス入口側の端部で封止材により封止され、大容積貫通孔401a及び小容積貫通孔401bから流入した排気ガスは、隔壁403を通過した後、中容積貫通孔402から流出するようになっており、隔壁403がフィルタとして機能するようになってい  
る。

上記B6に係る多孔質セラミック部材の隔壁403の厚さは、0.4mm、大容積貫通孔401aの長手方向に垂直な断面における幅は、2.36mm、小容積貫通孔401bの長手方向に垂直な断面における幅は、0.62mm、中容積貫通孔402の長手方向に垂直な断面の最大幅は、2.36mm、最小幅は、0.62mmであり、上記多孔質セラミック部材の長手方向に垂直な断面における、大容積貫通孔401a及び小容積貫通孔401bの面積割合は、41.0%であり、中容積貫通孔402の面積割合は、20.0%であった。

すなわち、B6に係る多孔質セラミック部材400において、隣り合う大容積貫通孔401a及び小容積貫通孔401bの断面の重心間距離は、2.67mm、中容積貫通孔402の断面の重心間距離は、3.90mmであった。また、開口比率は、2.03であった。

(比較例1)

以下の(C)のような方法で調製された炭化珪素粉末を主として含む原料ペーストA2を用いた以外は、実施例1.4～1.6と同様の処理を行って、貫通孔断面形状(B4～B6)を有するセラミック成形体を3種類作製し、これらの各セラミック成形体から3種類のセラミック構造体を作製して、それらを比較例1.1～1.3とした。

25 (C) 原料ペーストA2

平均粒径30μmの $\alpha$ 型炭化珪素粉末80重量%と、平均粒径0.5μmの $\beta$ 型炭化珪素粉末20重量%とを混合し、得られた混合粉末100重量部に対して、

有機バインダー（メチルセルロース）を6重量部、界面活性剤（オレイン酸）を2.5重量部、水を24重量部加えて混練して原料ペーストを調製した。

以上の実施例1.1～1.6および比較例1.1～1.3について、以下のような耐熱衝撃性試験およびアッシュ捕集試験を行った。

5 (A) 耐熱衝撃性の評価

実施例1.1～1.6および比較例1.1～1.3に係るハニカム構造体を電気炉に入れ、加熱した後、常温(20°C)の水中に入れ、冷却させて熱衝撃を発生させる。その際、クラックが生じると音が発生するので、そのような音が発生したものについてSEMを用いて観察して、クラックの存在を確認し、そのクラックが生じる温度差を測定した。その結果を表1に示した。

(B) 耐熱衝撃性の評価

実施例1.1～1.6および比較例1.1～1.3に係るハニカム構造体を、エンジンの排気通路に配設した図5に示したような排気ガス浄化装置に設置し、上記エンジンを回転数3000rpm、トルク50Nmで所定の時間運転し、パティキュレートを捕集し、その後、再生処理を行うという実験を繰り返し行い、ハニカム構造体にクラックが発生するか否かを調査した。そして、クラックが発生した際に、捕集したパティキュレートの量を捕集限界(g/L)とした。その結果を表1に示した。

(C) アッシュ捕集の評価

実施例1.1～1.6および比較例1.1～1.3に係るハニカム構造体を、上述した捕集限界まで捕集して再生する試験を500サイクル繰り返した。その後、フィルタを切断し、アッシュの蓄積の様子を確認した。

このようなアッシュの蓄積の様子は、フィルタの中心部に位置する多孔質セラミック部材において、入口側端部近傍（入口端面から15mm付近：蓄積量 $\alpha$ mm）と排気側端部近傍（入口端面から125mm付近：蓄積量 $\beta$ mm）の2箇所において、アッシュの厚みを測定し、 $\alpha/\beta$ を測定し蓄積量比とした。その結果を表1に示した。

【表1】

	原料	形状	(A) 熱衝撃試験(°C)	(B) 捕集限界(g/L)	(C) アッシュの蓄積量比
実施例1.1	A1	B1 図4(a)	70	10.5	0.54
実施例1.2	A1	B2 図4(b)	68	9.7	0.53
実施例1.3	A1	B3 図4(c)	65	9.2	0.55
実施例1.4	A1	B4 図13	40	6.6	0.7
実施例1.5	A1	B5 図14	45	7.2	0.6
実施例1.6	A1	B6 図15	45	7.3	0.7
比較例1.1	A2	B4 図13	35	4.0	0.8
比較例1.2	A2	B5 図14	40	6.5	0.8
比較例1.3	A2	B6 図15	35	7.5	0.9

表1の結果から明らかなように、セラミック粒子としての炭化珪素をシリコンによって接合させてなるシリコーンー炭化珪素複合体からハニカム構造体を構成し、そのハニカム構造体をフィルタとして用いた（実施例1. 1～1. 6）場合には、捕集限界におけるパティキュレートの捕集量が、炭化珪素のみから形成されるフィルタ（比較例1. 1～1. 3）に比べて、より多くのパティキュレートを捕集することができ、再生までの期間を長くすることができる事が確認された。

なお、図6 (a)～(c)は、上記実施例1. 1にかかるハニカムフィルタの入口から、それぞれ15mm (a)、75mm (b)、125mm (c)だけ離間した位置で観察されるパティキュレートの捕集状態を示す写真であり、パティキュレートが大容積貫通孔31aの隔壁全体に一様に蓄積されていることがわかる。特に、ハニカム構造体の断面形状がB1～B3であるような実施例1. 1～1. 3にかかるフィルタは、ハニカム構造体の断面形状がB4～B6であるような比較例1. 1～1. 3にかかるフィルタに比べて、耐熱衝撃試験、捕集限界およびアッシュの蓄積量比のすべての点で、極めて優れた効果を示すことが確認された。

ハニカム構造体の断面形状がB4～B6であるような実施例1. 4～1. 6にかかるフィルタは、それらと同じ断面形状を有する比較例1. 1～1. 3にかかるフィルタに比べて、耐熱衝撃試験、捕集限界およびアッシュの蓄積量比のすべての点で、わずかに優れた効果を示しているだけである。

このような結果から分ることは、シリコン-炭化珪素複合体からなる多孔質セラミック部材を断面形状がB 1～B 3とした場合には、より優れた作用・効果を奏することが確認された。

(実施例2)

5 実施例2は、実施例1. 1～1. 6と同様に、炭化珪素をシリコンによって接合してなるシリコン-炭化珪素複合材にて多孔質セラミック部材を構成するという前提の下で、気孔率を変化させたセラミック部材を作製し、それらを実施例2. 1～2. 5とした。

なお、この実施例2. 1～2. 5における多孔質セラミック部材の形状は、上述10 した貫通孔断面形状がB 1（図4（a））と同じ形状に固定化し、その部材を形成する材料（原料ペースト）を調整することによって、5種類の異なるハニカム構造体を製造した。

15 (1) まず、比較的大きい平均粒子径の原料粉末として、平均粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ の $\alpha$ 型炭化珪素粉末80重量%（これを、「粉体A」とする）と、比較的小さい平均粒子径の原料粉末として、平均粒径 $6\text{ }\mu\text{m}$ の単結晶シリコン粉末20重量%（これを、「粉体B」とする）とを混合し、得られた混合粉末100重量部に対して、成形助剤としてメチルセルロースを6重量部、分散溶媒液としてオレイン酸を2.5重量部、水を24重量部加えて混練して原料ペーストを調製した。

20 (2) 上記(1)で得た原料ペーストを用いて、上記実施例1の（B）(1)～(4)とほぼ同様の処理によって、気孔率が30%、平均気孔径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 、サイズが $34.3\text{ mm} \times 34.3\text{ mm} \times 15.0\text{ mm}$ であり、貫通孔断面形状が図4(a)に示すB 1であるようなシリコン-炭化珪素複合体からなる多孔質セラミック部材を製造した。

25 (3) 次いで、上記実施例1の（B）(5)～(8)とほぼ同様の処理によって、円柱形状で排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造し、これを実施例2. 1とした。

上記(1)において、粉体Aとして、平均粒径が $30\text{ }\mu\text{m}$ の $\alpha$ 型炭化珪素粉末80

重量%と、粉体Bとして、平均粒径 $4 \mu\text{m}$ の単結晶シリコン粉末20重量%とを混合し、得られた混合粉末100重量部に対して、成形助剤としてメチルセルロースを6重量部、分散溶媒液としてオレイン酸を2.5重量部、水を24重量部加えて混練した原料ペーストを用いた以外は、実施例2.1と同様の処理によつて、気孔率が45%、平均気孔径が $10 \mu\text{m}$ 、サイズが $34.3 \text{mm} \times 34.3 \text{mm} \times 150 \text{mm}$ であり、貫通孔断面形状が図4(a)に示すB1であるようなシリコンー炭化珪素複合体からなる多孔質セラミック部材を作製し、それらの部材を複数個結束させてなる集合型セラミック構造体を作製し、これを実施例2.2とした。

また、上記実施例2.2における $\alpha$ 型炭化珪素粉末と、単結晶シリコン粉末とに加えて、平均粒径が $11 \mu\text{m}$ 、アスペクト比が1であるような造孔材としてのアクリル樹脂粒子(密度 $1.1 \text{ g/cm}^3$ )(これを、「粉体C」とする)を体積割合で5v/o 1%混合した原料ペーストを用いた以外は、実施例2.2と同様の処理によって、気孔率が80%、平均気孔径が $10 \mu\text{m}$ 、サイズが $34.3 \text{mm} \times 34.3 \text{mm} \times 150 \text{mm}$ であり、貫通孔断面形状が図4(a)に示すB1であるようなシリコンー炭化珪素複合体からなる多孔質セラミック部材を作製し、それらの部材を複数個結束させてなる集合型セラミック構造体を作製し、これを実施例2.3とした。

さらに、上記実施例2.1において、粉体Aとして、平均粒径が $10 \mu\text{m}$ の $\alpha$ 型炭化珪素粉末80重量%と、粉体Bとして、平均粒径 $6 \mu\text{m}$ の単結晶シリコン粉末20重量%とを混合し、得られた混合粉末100重量部に対して、成形助剤としてメチルセルロースを3重量部、分散溶媒液としてオレイン酸を2.5重量部、水を24重量部加えて混練した原料ペーストを用いた以外は、実施例2.1と同様の処理によって、気孔率が25%、平均気孔径が $10 \mu\text{m}$ 、サイズが $34.3 \text{mm} \times 34.3 \text{mm} \times 150 \text{mm}$ であり、貫通孔断面形状が図4(a)に示すB1であるようなシリコンー炭化珪素複合体からなる多孔質セラミック部材を作製し、それらの部材を複数個結束させてなる集合型セラミック構造体を作製し、これを

実施例 2. 4 とした。

また、上記実施例 2. 3において、平均粒径が  $11 \mu\text{m}$ 、アスペクト比が 1 であるような造孔材としてのアクリル樹脂粒子（密度  $1.1 \text{ g/cm}^3$ ）を体積割合で 20 v o 1 % 混合し、得られた混合粉末 100 重量部に対して、成形助剤として 5 メチルセルロースを 15 重量部、分散溶媒液としてオレイン酸を 2.5 重量部、水を 24 重量部加えて混練した原料ペーストを用いた以外は、実施例 2. 3 と同様の処理によって、気孔率が 85 %、平均気孔径が  $10 \mu\text{m}$ 、サイズが  $34.3 \text{ mm} \times 34.3 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$  であり、貫通孔断面形状が図 4 (a) に示す B 1 であるようなシリコーン-炭化珪素複合体からなる多孔質セラミック部材を作製し、 10 それらの部材を複数個結束させてなる集合型セラミック構造体を製造し、これを 実施例 2. 5 とした。

上記実施例 2. 1 ~ 2. 5 について、上記実施例 1 と同様に、耐熱衝撃性試験 (A)、(B) およびアッシュ補集試験 (C) を行った。その試験結果を表 2 に示した。

【表2】

	粉体A	粉体B	粉体C	成形助剤	分散媒液	焼成条件	焼成体	熱衝撃試験(℃)	捕集限界(g/L)	アッシュの蓄積量比
実施例 2.1	$\alpha$ -SiC 平均粒径20 $\mu$ m 80wt%	单結晶-Si 平均粒径6 $\mu$ m 20wt%		珪化マグネシウム-アクリル酸 水	2.5重量部 24重量部	温度1400℃ 2時間	平均気孔径10 $\mu$ m 気孔率30%	75	11.5	0.65
実施例 2.2	$\alpha$ -SiC 平均粒径30 $\mu$ m 80wt%	单結晶-Si 平均粒径4 $\mu$ m 20wt%		珪化マグネシウム-アクリル酸 水	2.5重量部 24重量部	温度1400℃ 2時間	平均気孔径10 $\mu$ m 気孔率45%	70	10.5	0.54
実施例 2.3	$\alpha$ -SiC 平均粒径30 $\mu$ m 80wt%	单結晶-Si 平均粒径4 $\mu$ m 20wt%	アクリル アクリル アクリル	珪化マグネシウム-アクリル酸 水 水	2.5重量部 40重量部 5重量部	温度1400℃ 2時間 温度2150℃	平均気孔径10 $\mu$ m 気孔率80%	65	9.5	0.6
実施例 2.4	$\alpha$ -SiC 平均粒径10 $\mu$ m 80wt%	单結晶-Si 平均粒径6 $\mu$ m 20wt%	15vol%(C/A+B+C) アスペクト比1	珪化マグネシウム-アクリル酸 水	10重量部 45重量部	温度1400℃ 2時間	平均気孔径10 $\mu$ m 気孔率25%	78	12	0.73
実施例 2.5	$\alpha$ -SiC 平均粒径30 $\mu$ m 80wt%	单結晶-Si 平均粒径4 $\mu$ m 20wt%			3重量部 26.5重量部	温度1400℃ 2時間	平均気孔径10 $\mu$ m 気孔率85%	60	9.2	0.68
		100重量部	20vol%(C/A+B+C)	15重量部	50重量部	温度2150℃ 2時間				

表2に示した結果より明らかなように、セラミック粒子としての炭化珪素をシリコンによって接合させてなるシリコンー炭化珪素複合体からハニカム構造体を構成し、そのハニカム構造体をフィルタとして用いた場合には、多孔質セラミック部材の気孔率が30%未満および80%を越えた実施例では、アッシュの剥離5が悪く、しかも、アッシュがフィルタの排気側から中央部に寄った壁部に蓄積されることが確認された。

すなわち、気孔率が30～80%の範囲内にある場合には、アッシュの剥離は良好であり、しかも、使用するにつれて、アッシュがフィルタの排気側寄りの壁部により多く蓄積されることが確認され、圧力損失を低くすることができる10ことがわかった。

### (実施例3)

実施例3は、実施例2と同様に、炭化珪素をシリコンによって接合してなるシリコンー炭化珪素複合材にて多孔質セラミック部材を構成するという前提の下で、隔壁の表面粗さ( $R_a$ )を変化させた多孔質セラミック部材を作製し、それらの15部材を複数個結合させてなる集合型セラミック構造体を作製し、それらを実施例3.1～3.7とした。

なお、この実施例3.1～3.7における多孔質セラミック部材の形状は、実施例2と同様に、貫通孔断面形状がB1(図4(a))と同じ形状に固定化し、その部材を形成する材料(原料ペースト)、特に、アクリル樹脂粒子のアスペクト比およ20びまたは金型表面の粗さを調整することによって、7種類の異なるハニカム構造体を製造した。

(1) まず、平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ の $\alpha$ 型炭化珪素粉末80重量%と、平均粒径 $4\text{ }\mu\text{m}$ の単結晶シリコン粉末20重量%とに加えて、平均粒径が $11\text{ }\mu\text{m}$ 、アスペクト比が1であるような造孔材としてのアクリル樹脂粒子(密度 $1.1\text{ g/cm}^3$ )25を体積割合で5v/o混合し、得られた混合粉末100重量部に対して、成形助剤としてメチルセルロースを6重量部、分散溶媒液としてオレイン酸を2.5重量部、水を24重量部加えて混練した原料ペーストを調製した。

(2) 上記(1)で調製した原料ペーストを押出成形機に充填し、押出速度 $10\text{ cm}/\text{分}$ にて、生のセラミック多孔体を作製した。

なお、上記押出成形では、押出成形機の先端部分に設けた金属製のダイスのスリット表面の粗さ $R_a$ を予め $0.1\mu\text{m}$ に加工しておいた。

- 5 (3) 次いで、上記実施例1の(B)(2)～(8)とほぼ同様の処理によって、気孔率が45%、平均気孔径が $10\mu\text{m}$ 、貫通孔内壁の表面粗さ( $R_a$ )が $1.0\mu\text{m}$ 、サイズが $34.3\text{mm} \times 34.3\text{mm} \times 150\text{mm}$ であり、貫通孔断面形状が図4(a)に示すB1であるようなシリコンー炭化珪素複合体からなる多孔質セラミック部材を作製し、これらの部材の複数個を結束させて、円柱形状で排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能する集合型ハニカム構造体を製造し、これを実施例3.1とした。

上記実施例3.1の(2)の工程において、スリット表面の粗さ $R_a$ を予め $1\mu\text{m}$ に加工しておいた以外は、実施例3.1と同様の処理によって、気孔率が45%、平均気孔径が $10\mu\text{m}$ 、貫通孔内壁の表面粗さ( $R_a$ )が $5.0\mu\text{m}$ 、サイズが $34.3\text{mm} \times 34.3\text{mm} \times 150\text{mm}$ であり、貫通孔断面形状が図4(a)に示すB1であるようなシリコンー炭化珪素複合体からなる多孔質セラミック部材を作製し、これらの部材の複数個を結束させて、円柱形状で排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能する集合型ハニカム構造体を製造し、これを実施例3.2とした。

20 上記実施例3.1の(1)の工程において、アクリル樹脂粒子のアスペクト比を1.3とし、(2)の工程において、スリット表面の粗さ $R_a$ を予め $5\mu\text{m}$ に加工しておいた以外は、実施例3.1と同様の処理によって、気孔率が45%、平均気孔径が $10\mu\text{m}$ 、貫通孔内壁の表面粗さ( $R_a$ )が $10.0\mu\text{m}$ 、サイズが $34.3\text{mm} \times 34.3\text{mm} \times 150\text{mm}$ であり、貫通孔断面形状が図4(a)に示すB1であるようなシリコンー炭化珪素複合体からなる多孔質セラミック部材を作製し、これらの多孔質セラミック部材の複数個を結束させて、円柱形状で排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能する集合型ハニカム構造体を製造し、これを実施

例3.3とした。

また、上記実施例3.1の(1)の工程において、アクリル樹脂粒子のアスペクト比を1.5とし、(2)の工程において、スリット表面の粗さR<sub>a</sub>を予め15μmに加工しておいた以外は、実施例3.1と同様の処理によって、気孔率が45%、5平均気孔径が10μm、貫通孔内壁の表面粗さ(R<sub>a</sub>)が20.0μm、サイズが34.3mm×34.3mm×150mmであり、貫通孔断面形状が図4(a)に示すB1であるようなシリコンー炭化珪素複合体からなる多孔質セラミック部材を作製し、これらの多孔質セラミック部材の複数個を結束させて、円柱形状で排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能する集合型ハニカム構造体を製造し、10これを実施例3.4とした。

上記実施例3.1の(1)の工程において、アクリル樹脂粒子のアスペクト比を2.0とし、(2)の工程において、スリット表面の粗さR<sub>a</sub>を予め20μmに加工しておいた以外は、実施例3.1と同様の処理によって、気孔率が45%、平均気孔径が10μm、貫通孔内壁の表面粗さ(R<sub>a</sub>)が30.0μm、サイズが34.153mm×34.3mm×150mmであり、貫通孔断面形状が図4(a)に示すB1であるようなシリコンー炭化珪素複合体からなる多孔質セラミック部材を作製し、これらの部材の複数個を結束させて、円柱形状で排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能する集合型ハニカム構造体を製造し、これを実施例3.5とした。

さらに、上記実施例3.1の(1)の工程において、原料ペーストに造孔材として20のアクリル樹脂粒子を配合しないこと、(2)の工程において、スリット表面の粗さR<sub>a</sub>を予め0.1μmに加工しておいた以外は、実施例3.1と同様の処理によって、気孔率が45%、平均気孔径が10μm、貫通孔内壁の表面粗さ(R<sub>a</sub>)が0.5μm、サイズが34.3mm×34.3mm×150mmであり、貫通孔断面形状が図4(a)に示すB1であるようなシリコンー炭化珪素複合体からなる25多孔質セラミック部材を作製し、これらの部材の複数個を結束させて、円柱形状で排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能する集合型ハニカム構造体を製造し、これを実施例3.6とした。

また、上記実施例3. 1の(1)の工程において、アクリル樹脂粒子のアスペクト比が2.5であり、(2)の工程において、スリット表面の粗さRaを予め $30\text{ }\mu\text{m}$ に加工しておいた以外は、実施例3. 1と同様の処理によって、気孔率が45%、平均気孔径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 、貫通孔内壁の表面粗さ(Ra)が $35.0\text{ }\mu\text{m}$ 、サイズが $34.3\text{ mm}\times 34.3\text{ mm}\times 150\text{ mm}$ であり、貫通孔断面形状が図4(a)に示すB1であるようなシリコンー炭化珪素複合体からなる多孔質セラミック部材を作製し、これらの多孔質セラミック部材の複数個を結束させて、円柱形状で排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能する集合型ハニカム構造体を製造し、これを実施例3. 7とした。

10 上記実施例3. 1～3. 7について、上記実施例1と同様に、耐熱衝撃性試験(A)、(B)およびアッシュ補集試験(C)を行った。その試験結果を表3に示した。

なお、実施例3. 1(気孔率45%)および比較例1. 3(気孔率45%)について、アッシュが蓄積された様子を示す写真をそれぞれ図7および図8に示す。

【表3】

	粉体A	粉体B	粉体C	成形助剤	分散媒	成形条件	焼成条件	熱衝撃試験(℃)	捕集限界(g/L)	アッシュの着脱量比
実施例 3.1	$\alpha$ -SiC 平均粒径10 $\mu$ m 80wt%	单結晶-Si 平均粒径4 $\mu$ m 20wt%	アクリル	メチセルロース	カレイン酸 2.5重量部 水 24重量部	金型表面粗さ Ra=0.1 $\mu$ m	温度1400℃ 2時間	平均気孔径10 $\mu$ m 気孔率45% Ra=1.0 $\mu$ m	70 10.5	0.54
実施例 3.2	$\alpha$ -SiC 平均粒径10 $\mu$ m 80wt%	100重量部 平均粒径11 $\mu$ m 5vol%C/A+B+C 20wt%	アスベクト比1 アクリル	メチセルロース	26.5重量部 水 24重量部	金型表面粗さ Ra=1 $\mu$ m	温度2150℃ 2時間	平均気孔径10 $\mu$ m 気孔率45% Ra=5.0 $\mu$ m	70 10.5	0.28
実施例 3.3	$\alpha$ -SiC 平均粒径10 $\mu$ m 80wt%	100重量部 平均粒径4 $\mu$ m 5vol%C/A+B+C 20wt%	アスベクト比1 アクリル	メチセルロース	26.5重量部 水 24重量部	金型表面粗さ Ra=5 $\mu$ m	温度1400℃ 2時間	平均気孔径10 $\mu$ m 気孔率45% Ra=10.0 $\mu$ m	70 10.5	0.14
実施例 3.4	$\alpha$ -SiC 平均粒径10 $\mu$ m 80wt%	100重量部 平均粒径4 $\mu$ m 5vol%C/A+B+C 20wt%	アスベクト比1.3 アクリル	メチセルロース	26.5重量部 水 24重量部	金型表面粗さ Ra=5 $\mu$ m	温度1400℃ 2時間	平均気孔径10 $\mu$ m 気孔率45% Ra=10.0 $\mu$ m	70 10.5	0.3
実施例 3.5	$\alpha$ -SiC 平均粒径10 $\mu$ m 80wt%	100重量部 平均粒径4 $\mu$ m 5vol%C/A+B+C 20wt%	アスベクト比1.5 アクリル	メチセルロース	26.5重量部 水 24重量部	金型表面粗さ Ra=15 $\mu$ m	温度1400℃ 2時間	平均気孔径10 $\mu$ m 気孔率45% Ra=20.0 $\mu$ m	70 10.5	0.46
実施例 3.6	$\alpha$ -SiC 平均粒径10 $\mu$ m 80wt%	100重量部 平均粒径4 $\mu$ m 5vol%C/A+B+C 20wt%	アスベクト比2 アクリル	メチセルロース	26.5重量部 水 24重量部	金型表面粗さ Ra=20 $\mu$ m	温度1400℃ 2時間	平均気孔径10 $\mu$ m 気孔率45% Ra=30.0 $\mu$ m	70 10.5	0.59
実施例 3.7	$\alpha$ -SiC 平均粒径10 $\mu$ m 80wt%	100重量部 平均粒径4 $\mu$ m 5vol%C/A+B+C 20wt%	アスベクト比2.5 アクリル	メチセルロース	26.5重量部 水 24重量部	金型表面粗さ Ra=0.1 $\mu$ m	温度1400℃ 2時間	平均気孔径10 $\mu$ m 気孔率45% Ra=0.5 $\mu$ m	70 10.5	0.64

表3に示した結果から明らかなように、セラミック粒子としての炭化珪素をシリコンによって接合させてなるシリコンー炭化珪素複合体からハニカム構造体を構成し、そのハニカム構造体をフィルタとして用いた場合には、多孔質セラミック部材の隔壁の表面粗さ Ra が 1. 0  $\mu\text{m}$ 未満および 30  $\mu\text{m}$ を超えた実施例では、  
5 アッショの剥離が悪く、しかもアッショがフィルタの排気側から中央部に寄った壁部に蓄積されることが確認された。

すなわち、隔壁の表面粗さ Ra が 1. 0 ~ 30  $\mu\text{m}$ の範囲内にある場合には、アッショの剥離は良好であり、しかも、アッショがフィルタの排気側寄りの壁部により多く蓄積されることが確認された。

10 実際に、図7および図8に示されるように、気孔率が 45 %である実施例3. 1 では、気孔率が 45 %である比較例1. 3 に比べて、アッショが排気側により多く蓄積されていることがわかる。

#### (実施例4)

実施例4は、実施例2と同様に、炭化珪素をシリコンによって接合してなるシリコンー炭化珪素複合材にて多孔質セラミック部材を構成するという前提の下で、  
15 隔壁の厚さを変化させた多孔質セラミック部材を作製し、それらの部材を複数個結束させてなる集合型セラミック構造体を作製し、それらを実施例4. 1 ~ 4. 7 とした。

なお、この実施例4. 1 ~ 4. 7における多孔質セラミック部材の形状は、実施  
20 例2. 2と同様に、貫通孔断面形状が B1 (図4 (a)) と同じ形状に固定化し、原料ペーストを充填する押出成形機のスリット幅あるいはスリット形状を変化させることによって、貫通孔の隔壁の厚さが異なる 7 種類のハニカム構造体を製造した。

(1) まず、平均粒径が 30  $\mu\text{m}$ の  $\alpha$ 型炭化珪素粉末 80 重量%と、平均粒径 4  $\mu\text{m}$ の単結晶シリコン粉末 20 重量%とを混合し、得られた混合粉末 100 重量部に対して、成形助剤としてメチルセルロースを 6 重量部、分散溶媒液としてオレイン酸を 2. 5 重量部、水を 24 重量部加えて混練した原料ペーストを調製した。

(2) 上記(1)で調製した原料ペーストを押出成形機に充填し、押出成形機のスリット幅あるいはスリット形状を、焼成後の貫通孔の隔壁の厚さが、それぞれ0.15 mm、0.2 mm、0.3 mm、0.4 mm、0.45 mm、0.5 mmおよび0.1 mmとなるように調整し、押出速度10 cm/分にて、7種類の生の  
5 セラミック多孔体を作製した。

(3) 次いで、上記実施例1の(B) (2)~(8)とほぼ同様の処理によって、気孔率が45%、平均気孔径が10 μm、貫通孔の隔壁の厚さが、それぞれ0.15 μm、0.2 mm、0.3 mm、0.4 mm、0.45 mm、0.5 mmおよび0.1 mm、サイズが34.3 mm×34.3 mm×150 mmであり、貫通孔断面  
10 形状が図4(a)に示すB1であるようなシリコンー炭化珪素複合体からなる7種類の多孔質セラミック部材を作製し、これらの各多孔質セラミック部材の複数個を結束させて、円柱形状で排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能する集合型  
15 ハニカム構造体を製造し、これを実施例4.1~4.7とした。

上記実施例4.1~4.7について、上記実施例1と同様に、耐熱衝撃性試験(A)、(B)およびアッシュ補集試験(C)を行った。その試験結果を表4に示した。

【表4】

	粉体A	粉体B	成形助剤	分散媒液	焼成条件	焼成体	熱衝撃試験(℃)	捕集限界(g/L)	アッシュの蓄積量比
実施例 4.1	$\alpha$ -SiC 平均粒径30 $\mu$ m 80wt%	单結晶-Si 平均粒径4 $\mu$ m 20wt%	メチルセルロース オレイン酸	2.5重量部 水 24重量部	温度1400℃ 2時間	平均気孔径10 $\mu$ m 気孔率45%	65	9.6	0.44
	100重量部	6重量部		26.5重量部	温度2150℃ 2時間	壁厚0.15mm			
実施例 4.2	$\alpha$ -SiC 平均粒径30 $\mu$ m 80wt%	单結晶-Si 平均粒径4 $\mu$ m 20wt%	メチルセルロース オレイン酸	2.5重量部 水 24重量部	温度1400℃ 2時間	平均気孔径10 $\mu$ m 気孔率45%	67	9.8	0.24
	100重量部	6重量部		26.5重量部	温度2150℃ 2時間	壁厚0.2mm			
実施例 4.3	$\alpha$ -SiC 平均粒径30 $\mu$ m 80wt%	单結晶-Si 平均粒径4 $\mu$ m 20wt%	メチルセルロース オレイン酸	2.5重量部 水 24重量部	温度1400℃ 2時間	平均気孔径10 $\mu$ m 気孔率45%	68	10.2	0.32
	100重量部	6重量部		26.5重量部	温度2150℃ 2時間	壁厚0.3mm			
実施例 4.4	$\alpha$ -SiC 平均粒径30 $\mu$ m 80wt%	单結晶-Si 平均粒径4 $\mu$ m 20wt%	メチルセルロース オレイン酸	2.5重量部 水 24重量部	温度1400℃ 2時間	平均気孔径10 $\mu$ m 気孔率45%	70	10.5	0.54
	100重量部	6重量部		26.5重量部	温度2150℃ 2時間	壁厚0.4mm			
実施例 4.5	$\alpha$ -SiC 平均粒径30 $\mu$ m 80wt%	单結晶-Si 平均粒径4 $\mu$ m 20wt%	メチルセルロース オレイン酸	2.5重量部 水 24重量部	温度1400℃ 2時間	平均気孔径10 $\mu$ m 気孔率45%	73	10.8	0.52
	100重量部	6重量部		26.5重量部	温度2150℃ 2時間	壁厚0.45mm			
実施例 4.6	$\alpha$ -SiC 平均粒径30 $\mu$ m 80wt%	单結晶-Si 平均粒径4 $\mu$ m 20wt%	メチルセルロース オレイン酸	2.5重量部 水 24重量部	温度1400℃ 2時間	平均気孔径10 $\mu$ m 気孔率45%	75	11.3	0.6
	100重量部	6重量部		26.5重量部	温度2150℃ 2時間	壁厚0.5mm			
実施例 4.7	$\alpha$ -SiC 平均粒径30 $\mu$ m 80wt%	单結晶-Si 平均粒径4 $\mu$ m 20wt%	メチルセルロース オレイン酸	2.5重量部 水 24重量部	温度1400℃ 2時間	平均気孔径10 $\mu$ m 気孔率45%	62	9.5	0.66
	100重量部	6重量部		26.5重量部	温度2150℃ 2時間	壁厚0.1mm			

表4に示した結果から明らかなように、セラミック粒子としての炭化珪素をシリコンによって接合させてなるシリコンー炭化珪素複合体からハニカム構造体を構成し、そのハニカム構造体をフィルタとして用いた場合には、多孔質セラミック部材の隔壁の厚さが0.15mm未満および0.45mmを超えた実施例では、  
5 アッシュの剥離が悪く、しかもアッシュがフィルタの排気側から中央部に寄った壁部に蓄積されることが確認された。

すなわち、隔壁の厚さが0.15～0.45mmの範囲内にある場合には、アッシュの剥離は良好であり、しかも、アッシュがフィルタの排気側寄りの壁部により多く蓄積されることが確認された。

10 (実施例5)

実施例5は、実施例2.2と同様に、炭化珪素をシリコンによって接合してなるシリコンー炭化珪素複合材にて多孔質セラミック部材を構成するという前提の下で、シリコン粒子を単結晶シリコン、アモルファスシリコンあるいは金属シリコンから形成したセラミック部材を作製し、それらを実施例5.1～5.8とした。

15 なお、この実施例5.1～5.8における多孔質セラミック部材の形状は、上述した貫通孔断面形状がB1(図4(a))と同じ形状に固定化し、シリコン粒子を単結晶シリコン、アモルファスシリコンあるいは金属シリコンのいずれか1から形成するとともに、その焼成条件(温度、時間)を調整することによって、シリコンの結晶化度が異なる8種類のハニカム構造体を製造した。

20 (1) まず、平均粒径が30μmのα型炭化珪素粉末80重量%と、平均粒径4μの単結晶シリコン粉末20重量%とを混合し、得られた混合粉末100重量部に対して、成形助剤としてメチルセルロースを6重量部、分散溶媒液としてオレイン酸を2.5重量部、水を24重量部加えて混練して原料ペーストを調製した。

(2) 上記(1)で得た原料ペーストを用いて、上記実施例1の(B)(3)および(4)  
25 の工程において、多孔質セラミック部材をアルゴン雰囲気下、1400℃、2時間の条件で加熱し、単結晶シリコンを溶融させて炭化珪素粒子をシリコンで接合させ、その後、常圧のアルゴン雰囲気下2200℃、2時間で焼成処理してシリ

コンを結晶化させた以外は、実施例 2. 2 と同様の処理によって、気孔率が 4 5 %、平均気孔径が  $10 \mu m$ 、サイズが  $34.3 mm \times 34.3 mm \times 150 mm$  であるシリコンー炭化珪素複合体からなる多孔質セラミック部材を製造した。

- (3) 次いで、上記実施例 1 の (B) (5)～(8) とほぼ同様の処理によって、円柱形  
5 状で排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造し、これを実施例 5. 1 とした。

上記実施例 5. 1 において、多孔質セラミック部材をアルゴン雰囲気下、 $1400^{\circ}C$ 、2 時間の条件で加熱し、単結晶シリコンを溶融させて炭化珪素粒子をシリコンで接合させ、その後、常圧のアルゴン雰囲気下、 $2250^{\circ}C$ 、3 時間の焼  
10 成処理にてシリコンを結晶化させた以外は、同様の処理によって、気孔率が 4 5 %、平均気孔径が  $10 \mu m$ 、サイズが  $34.3 mm \times 34.3 mm \times 150 mm$  である、シリコンー炭化珪素複合体からなる多孔質セラミック部材を作製し、これらの部材を複数個結合させてなる集合型セラミック構造体を作製し、これを実施例 5. 2 とした。

15 上記実施例 5. 1 において、多孔質セラミック部材をアルゴン雰囲気下  $1400^{\circ}C$ 、2 時間の条件で加熱し、単結晶シリコンを溶融させて炭化珪素粒子をシリコンで接合させ、その後、常圧のアルゴン雰囲気下、 $2200^{\circ}C$ 、2 時間の焼成  
処理にてシリコンを結晶化させた以外は、同様の処理によって、気孔率が 4 5 %、平均気孔径が  $10 \mu m$ 、サイズが  $34.3 mm \times 34.3 mm \times 150 mm$  である、シリコンー炭化珪素複合体からなる多孔質セラミック部材を作製し、これらの部材を複数個結合させてなる集合型セラミック構造体を作製し、これを実施例  
20 5. 3 とした。

また、上記実施例 5. 1 において、多孔質セラミック部材をアルゴン雰囲気下  $1400^{\circ}C$ 、2 時間の条件で加熱し、単結晶シリコンを溶融させて炭化珪素粒子  
25 をシリコンで接合させ、その後、常圧のアルゴン雰囲気下、 $2200^{\circ}C$ 、3 時間の焼成処理にてシリコンを結晶化させた以外は、同様の処理によって、気孔率が 4 5 %、平均気孔径が  $10 \mu m$ 、サイズが  $34.3 mm \times 34.3 mm \times 150$

mmである、シリコン-炭化珪素複合体からなる多孔質セラミック部材を作製し、それらの部材を複数個結束させてなる集合型セラミック構造体を作製し、これを実施例5.4とした。

上記実施例5.1において、シリコン粉末として、平均粒径4μのアモルファスシリコン粉末を用い、多孔質セラミック部材をアルゴン雰囲気下、1400℃、2時間の条件で加熱し、アモルファスシリコンを溶融させて炭化珪素粒子をシリコンで接合させ、その後、常圧のアルゴン雰囲気下、1600℃、3時間の焼成処理にてシリコンを結晶化させた以外は、同様の処理によって、気孔率が45%、平均気孔径が10μm、サイズが34.3mm×34.3mm×150mmである、シリコン-炭化珪素複合体からなる多孔質セラミック部材を作製し、それらの部材を複数個結束させてなる集合型セラミック構造体を作製し、これを実施例5.5とした。

上記実施例5.5において、多孔質セラミック部材をアルゴン雰囲気下、1400℃、2時間の条件で加熱し、アモルファスシリコンを溶融させて炭化珪素粒子をシリコンで接合させ、その後、常圧のアルゴン雰囲気下、1500℃、2時間の焼成処理にてシリコンを結晶化させた以外は、同様の処理によって、気孔率が45%、平均気孔径が10μm、サイズが34.3mm×34.3mm×150mmである、シリコン-炭化珪素複合体からなる多孔質セラミック部材を作製し、それらの部材を複数個結束させてなる集合型セラミック構造体を作製し、これを実施例5.6とした。

上記実施例5.1において、シリコン粒子として、平均粒径4μの金属シリコン粉末を用い、多孔質セラミック部材をアルゴン雰囲気下、1400℃、2時間の条件で加熱し、金属シリコンを溶融させて炭化珪素粒子をシリコンで接合させ、その後、常圧のアルゴン雰囲気下、1600℃、3時間の焼成処理にてシリコンを結晶化させた以外は、同様の処理によって、気孔率が45%、平均気孔径が10μm、サイズが34.3mm×34.3mm×150mmである、シリコン-炭化珪素複合体からなる多孔質セラミック部材を作製し、それらの部材を複数個

結束させてなる集合型セラミック構造体を作製し、これを実施例5.7とした。

上記実施例5.7において、多孔質セラミック部材をアルゴン雰囲気下、1400°C、2時間の条件で加熱し、金属シリコンを溶融させて炭化珪素粒子をシリコンで接合させ、その後、常圧のアルゴン雰囲気下、1500°C、2時間の焼成5処理にてシリコンを結晶化させた以外は、同様の処理によって、気孔率が45%、平均気孔径が10μm、サイズが34.3mm×34.3mm×150mmである、シリコン-炭化珪素複合体からなる多孔質セラミック部材を作製し、それらの部材を複数個結束させてなる集合型セラミック構造体を作製し、これを実施例5.8とした。

10 上記実施例5.1～5.8について、上記実施例1と同様に、耐熱衝撃性試験(A)、(B)およびアッシュ補集試験(C)を行なうと共に、各多孔質セラミック部材を構成する炭化珪素粒子を接合するシリコンの結晶化度の評価を行なうために、サンプルを粉碎して粉末化し、X線回折におけるSiのピーク( $2\theta = 28^\circ$ 付近)の半値幅を測定した。

15 この分析測定に用いたX線回折装置は、理学電気社製のリガクRINT-2500を用いた。X線回折の光源は、CuK $\alpha$ 1とし、測定方法としては、まず、試料を粉碎・均一化してガラス製の試料ホルダーに充填し、この試料が充填された試料ホルダーをゴニオメーターの試料台にセットし、次に、X線球管に冷却水を流して、装置の電源をいれ、電圧を徐々に上げて40KVとし、電流つまみを回して30mAに設定した。その後、以下の測定条件で測定した。

測定条件は、発散スリット：0.5°、発散縦制限スリット：10mm、散乱スリット：0.5°、受光スリット：0.3mm、モノクロ受光スリット：0.8mm、操作モード：連続、操作速度：5.000°/分、ステップ：0.01°、走査範囲：10.000°～60.000°、モノクロメータ：カウント25モノクロメータ使用、光学系：集中光学系とした。

これらの結果を、表5に示した。

【表5】

	粉体A	粉体B	成形助剤	分散媒液	焼成条件	焼成体	熱衝撃試験(℃)	捕集限界(g/L)	アソシエーションの蓄積量比
実施例 5.1	$\alpha$ -SiC	单結晶-Si	メチルセルロース	オレイン酸 2.5重量部	温度 1400°C	平均気孔径 10 $\mu$ m	70	10.5	0.54
	平均粒径 30 $\mu$ m	平均粒径 4 $\mu$ m		水 24重量部	2時間	気孔率 45%			
	80wt%	20wt%			温度 2150°C	半直幅 0.6°			
実施例 5.2	$\alpha$ -SiC	单結晶-Si	メチルセルロース	オレイン酸 2.5重量部	温度 1400°C	平均気孔径 10 $\mu$ m	69	10.5	0.5
	平均粒径 30 $\mu$ m	平均粒径 4 $\mu$ m		水 24重量部	2時間	気孔率 45%			
	80wt%	20wt%			温度 2250°C	半直幅 0.05°			
実施例 5.3	100重量部	6重量部	26.5重量部	2時間					
	100重量部	6重量部	26.5重量部	3時間					
	100重量部	6重量部	26.5重量部	2時間					
実施例 5.4	$\alpha$ -SiC	单結晶-Si	メチルセルロース	オレイン酸 2.5重量部	温度 1400°C	平均気孔径 10 $\mu$ m	80	11	0.32
	平均粒径 30 $\mu$ m	平均粒径 4 $\mu$ m		水 24重量部	2時間	気孔率 45%			
	80wt%	20wt%			温度 2200°C	半直幅 0.3°			
実施例 5.5	100重量部	6重量部	26.5重量部	2時間					
	100重量部	6重量部	26.5重量部	3時間					
	100重量部	6重量部	26.5重量部	2時間					
実施例 5.6	$\alpha$ -SiC	アモルファス-Si	メチルセルロース	オレイン酸 2.5重量部	温度 1400°C	平均気孔径 10 $\mu$ m	70	10.7	0.48
	平均粒径 30 $\mu$ m	平均粒径 4 $\mu$ m		水 24重量部	2時間	気孔率 45%			
	80wt%	20wt%			温度 2200°C	半直幅 0.1°			
実施例 5.7	100重量部	6重量部	26.5重量部	3時間					
	100重量部	6重量部	26.5重量部	2時間					
	100重量部	6重量部	26.5重量部	2時間					
実施例 5.8	$\alpha$ -SiC	金属-Si	メチルセルロース	オレイン酸 2.5重量部	温度 1500°C	平均気孔径 10 $\mu$ m	63	9.5	0.69
	平均粒径 30 $\mu$ m	平均粒径 4 $\mu$ m		水 24重量部	2時間	気孔率 45%			
	80wt%	20wt%			温度 1600°C	半直幅 0.7°			
実施例 5.9	100重量部	6重量部	26.5重量部	3時間					
	100重量部	6重量部	26.5重量部	2時間					
	100重量部	6重量部	26.5重量部	2時間					

表5に示した結果から明らかなように、セラミックスとしての炭化珪素粒子をシリコンによって接合させてなるシリコンー炭化珪素複合体にて多孔質セラミック部材を構成し、その多孔質セラミック部材から形成されるハニカム構造体をフィルタとして用いた場合には、多孔質セラミック部材のX線回折におけるシリコンのピークの半値幅が0.6°を越えた実施例では、アッシュの剥離が悪く、しかもアッシュがフィルタの排気側から中央部に寄った壁部に蓄積されることが確認された。

すなわち、X線回折におけるシリコンのピークの半値幅が0.6°以下である場合には、アッシュの剥離は良好であり、しかも、アッシュがフィルタの排気側寄りの壁部により多く蓄積されることが確認された。

特に、セラミックスとしての炭化珪素粒子を接合させるシリコンとして、単結晶シリコンを用いる（実施例5.1～5.4）ことが、耐熱衝撃試験、捕集限界およびアッシュの蓄積量比のすべての点で、アモルファスシリコン（実施例5.5～5.6）や金属シリコン（実施例5.7～5.8）を用いるよりも優れた効果を示すことが確認された。

なお、図9には、実施例5.1にかかるハニカム構造体のX線回折グラフを示す。このX線回折グラフにおけるSiのピーク（ $2\theta = 28^\circ$ 付近）の半値幅は0.6°であることを示している。

## 20 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のハニカム構造体は、セラミックスとシリコンとからなるシリコンーセラミック複合材にて形成されているので、ハニカム構造体の熱拡散性が向上し、ハニカム構造体に不均一な温度分布が発生したり、冷熱サイクルが繰り返された場合であっても、あまり熱応力が蓄積されがないため、クラック等が生じることがなく、耐熱衝撃性に優れたものとなる。加えて、排気ガス浄化用フィルタとして用いた場合には、アッシュの剥離除去能力も向上する。

## 請求の範囲

1. 多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設し、これらの貫通孔のどちらか一方の端部を封止してなる、柱状の多孔質セラミック部材の一つまたは複数個の  
5 組合せからなるハニカム構造体であって、

前記ハニカム構造体は、一方の端面の開口面積と他方の端面の開口面積が異なっており、前記セラミック部材がセラミックスとシリコンとからなるシリコンーセラミック複合材にて形成したことを特徴とするハニカム構造体。

2. 前記ハニカム構造体は、長手方向に垂直な断面において、一方の端面の開口面積の総和が相対的に大きくなるように封止されてなる大容積貫通孔群と、他方の断面における開口面積が総和が相対的に小さくなるように封止されてなる小容積貫通孔群とからなることを特徴とする請求の範囲 1 に記載のハニカム構造体。  
10

3. セルを形成するための多数の貫通孔を隔壁を隔てて長手方向に並設し、これらの貫通孔のどちらか一方の端部が封止されてなる、柱状の多孔質セラミック部  
15 材の一つまたは複数個の組合せからなるハニカム構造体であって、

前記多孔質セラミック部材は、長手方向に垂直な断面におけるセル面積の総和が相対的に大きい大容積貫通孔群と、長手方向に垂直な前記断面におけるセル面積の総和が相対的に小さい小容積貫通孔群との組み合わせからなり、

- かつこのセラミック部材がセラミックスとシリコンとからなるシリコンーセラ  
20 ミック複合材にて形成されていることを特徴とするハニカム構造体。

4. 前記多孔質セラミック部材は、大容積貫通孔の長手方向に垂直な断面の重心間距離と、前記小容積貫通孔の長手方向に垂直な断面の重心間距離とが等しいこ  
とを特徴とする請求の範囲 3 に記載のハニカム構造体。

5. 前記大容積貫通孔は、孔径の大きさが小容積貫通孔の孔径よりも大きい貫通  
25 孔からなるものであることを特徴とする請求の範囲 3 または 4 に記載のハニカム構造体。

6. 前記大容積貫通孔は、入側が開口したガス流入側セルを構成し、前記小容積

貫通孔は出側が開口したガス流出側セルを構成しているものであることを特徴とする請求の範囲 3 または 4 に記載のハニカム構造体。

7. 前記多孔質セラミック部材は、気孔率が 30 ~ 80 %であることを特徴とする請求の範囲 3 または 4 に記載のハニカム構造体。

5 8. 前記多孔質セラミック部材は、隔壁の表面粗さ  $R_a$  が、1.0 ~ 30.0  $\mu$  mであることを特徴とする請求の範囲 3 または 4 に記載のハニカム構造体。

9. 前記多孔質セラミック部材は、隔壁の厚さが、0.15 ~ 0.45 mmであることを特徴とする請求の範囲 3 または 4 に記載のハニカム構造体。

10. 前記シリコンーセラミック複合材は、X線回折における S i のピークの半  
10 値幅が 0.6° 以下の特性を有することを特徴とする請求の範囲 3 または 4 に記載のハニカム構造体。

11. 前記貫通孔は、一方の端部が封止材によって封止された側で、大容積貫通孔群を構成するとき、その他端部が封止材によって封止された側の貫通孔は小容積貫通孔群を構成する 2 種類の貫通孔からなることを特徴とする請求の範囲 3 ま  
15 たは 4 に記載のハニカム構造体。

12. 前記貫通孔は、多角形であることを特徴とする請求の範囲 3 または 4 に記載のハニカム構造体。

13. 前記貫通孔の断面形状は、四角形と八角形であることを特徴とする請求の範囲 3 または 4 に記載のハニカム構造体。

20 14. 前記貫通孔は、断面角部が、アールもしくは面取り形状であることを特徴とする請求の範囲 3 または 4 に記載のハニカム構造体。

15. 前記小容積貫通孔の長手方向に垂直な断面と、大容積貫通孔の長手方向に垂直な断面との面積比（大容積貫通孔断面積／小容積貫通孔断面積）は、1.0  
1 ~ 9.00 であることを特徴とする請求の範囲 3 または 4 に記載のハニカム構  
25 造体。

16. 前記小容積貫通孔の長手方向に垂直な断面と、大容積貫通孔の長手方向に垂直な断面との面積比（大容積貫通孔断面積／小容積貫通孔断面積）は、1.0

1～6. 00であることを特徴とする請求の範囲3または4に記載のハニカム構造体。

17. 前記隔壁は、その表面の少なくとも一部に触媒コーティング層を有することを特徴とする請求の範囲3に記載のハニカム構造体。

5 18. 前記多孔質セラミック部材が、シール材層を介して複数個結束されて1のハニカム構造体を形造ってなることを特徴とする請求の範囲3に記載のハニカム構造体。

19. 前記多孔質セラミック部材は、炭化珪素を含むことを特徴とする請求の範囲3に記載のハニカム構造体。

10 20. 車両の粒子状物質を含む排気ガス浄化用フィルタとして使用されるものであることを特徴とする請求の範囲3に記載のハニカム構造体。

Fig. 1

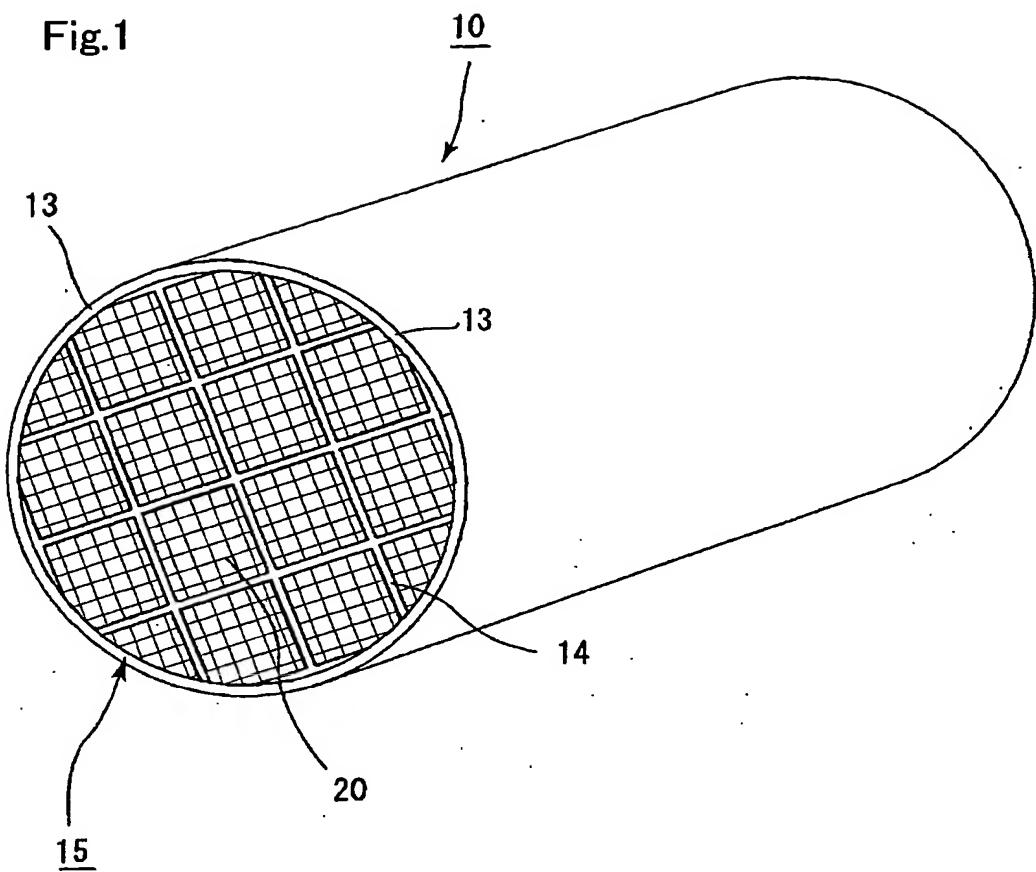


Fig. 2 (a)

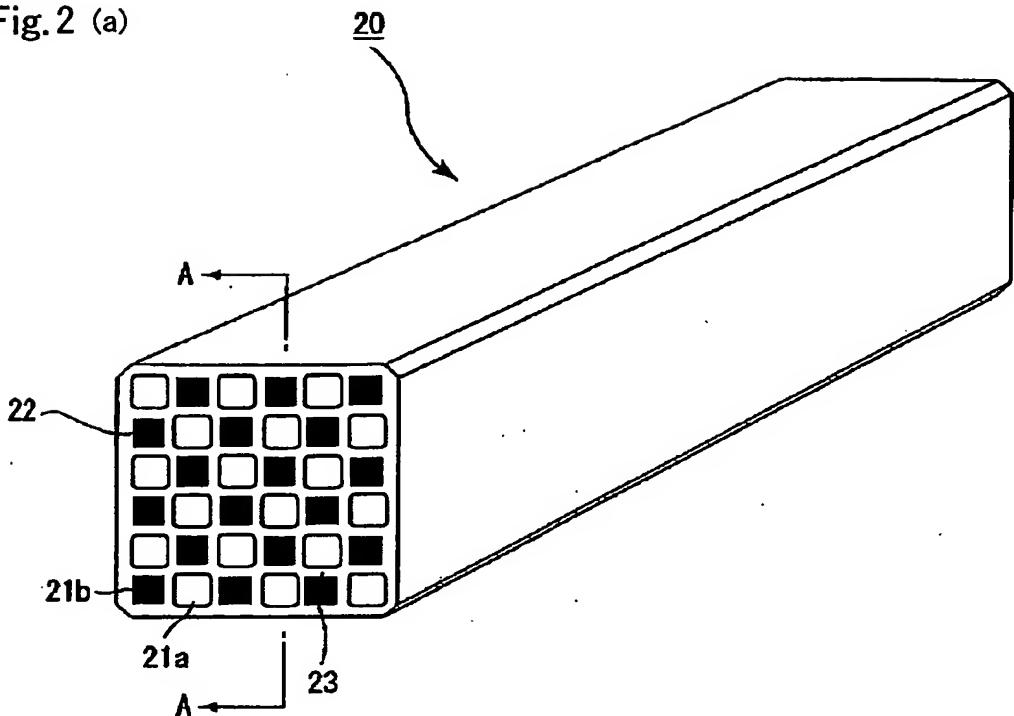
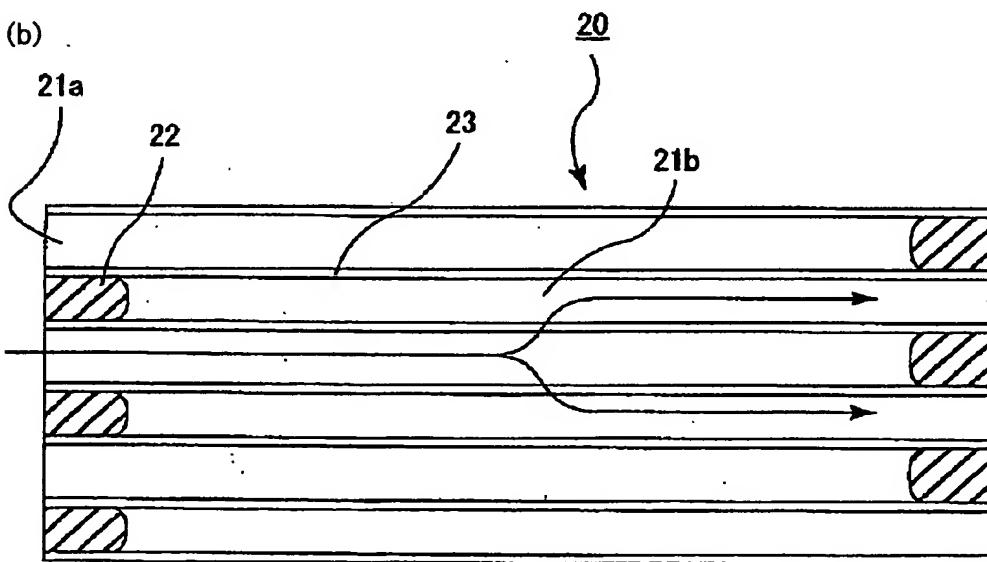


Fig. 2 (b)



A-A線断面図

Fig. 3 (a)

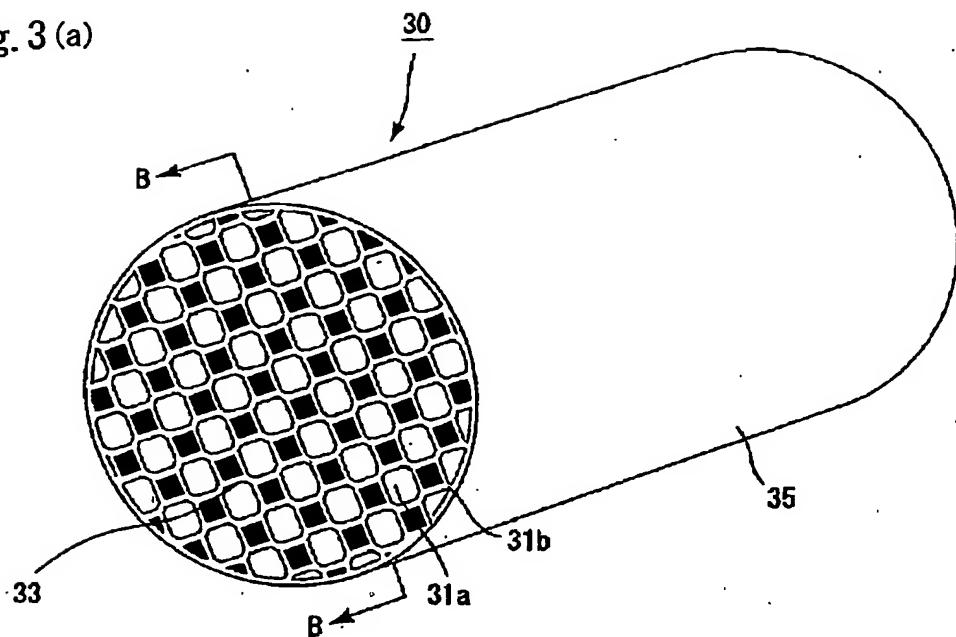


Fig. 3 (b)

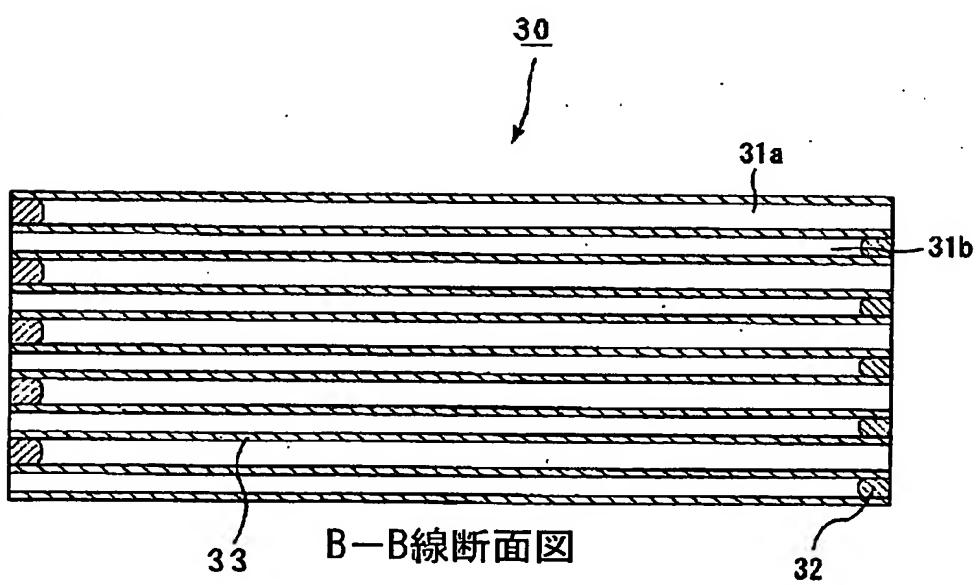


Fig.4 (a)

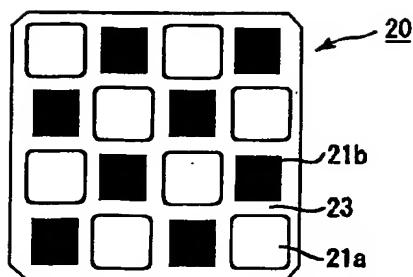


Fig.4 (b)

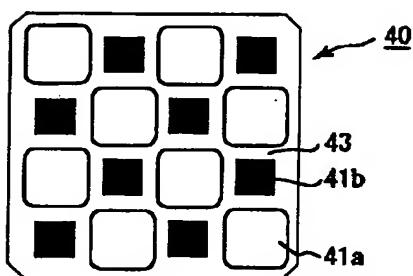


Fig.4 (c)

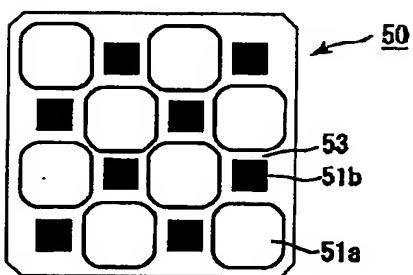


Fig.4 (d)

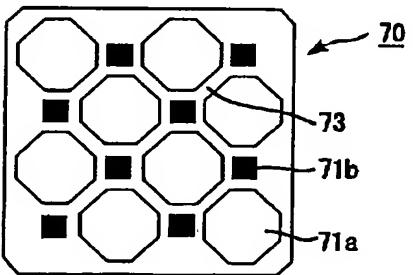


Fig.4 (e)

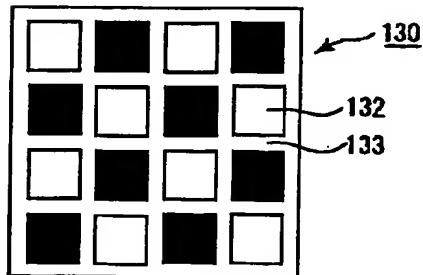


Fig. 5

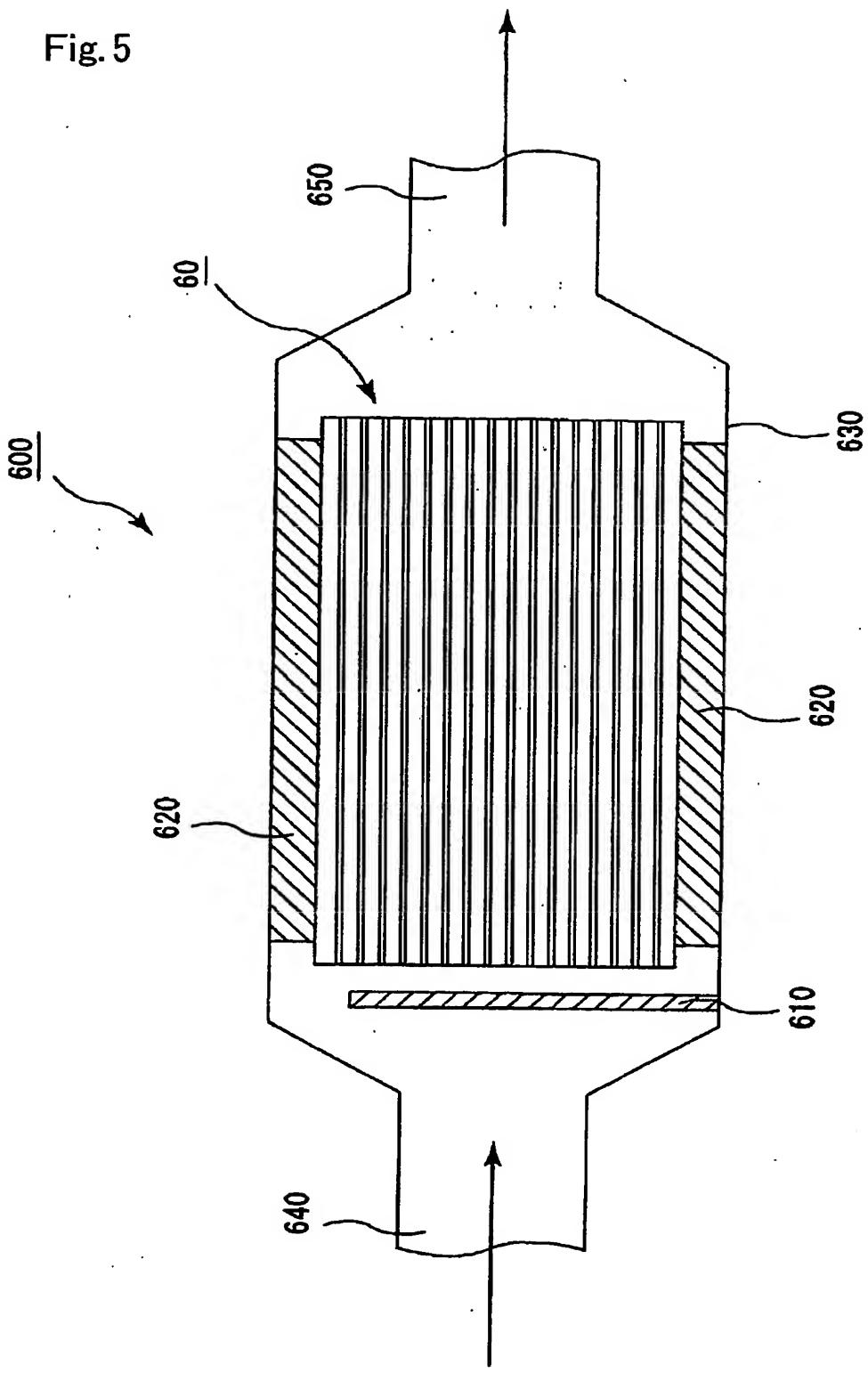


Fig. 6 (a)

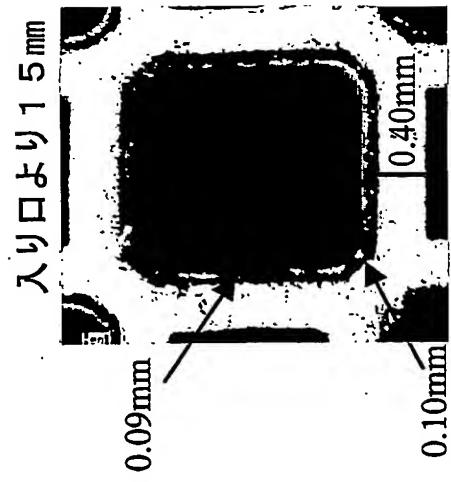


Fig. 6 (b)

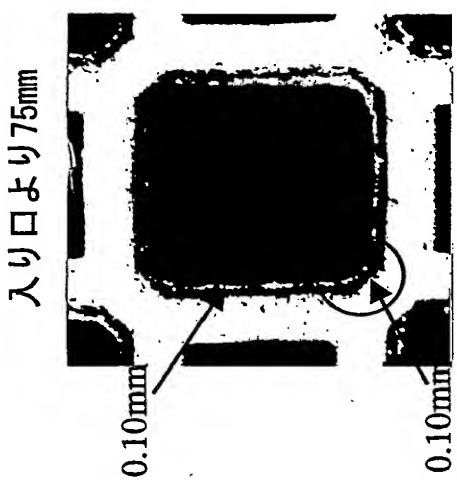
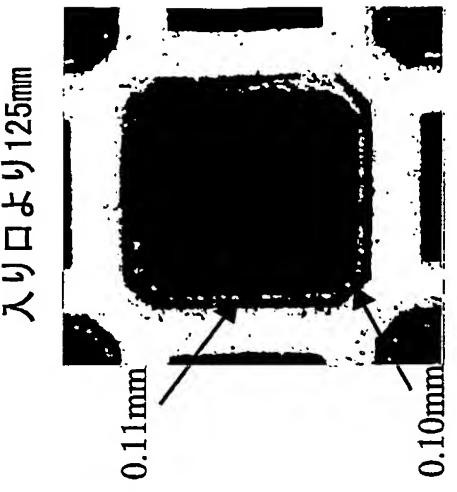


Fig. 6 (c)



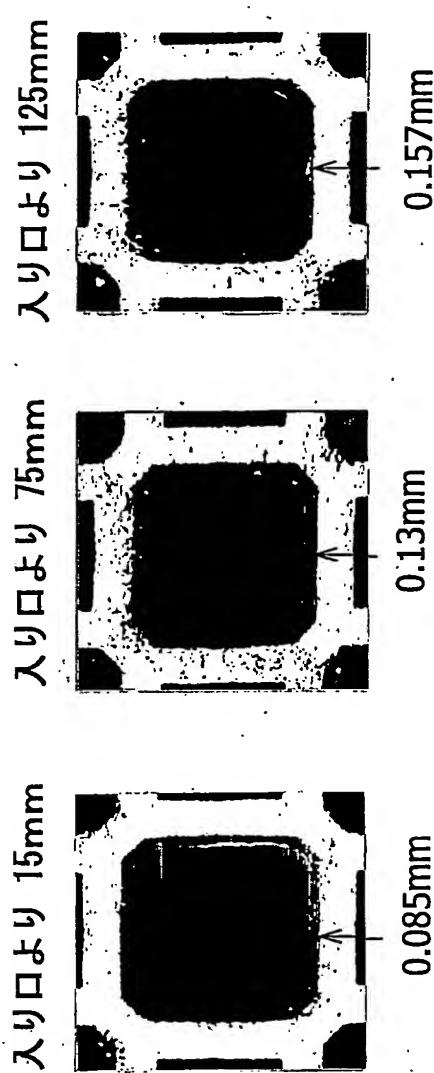


Fig. 7

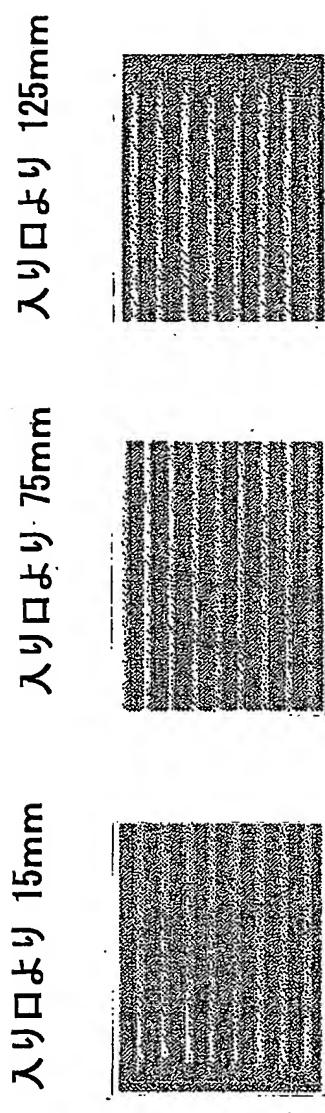


Fig. 8

Fig.9

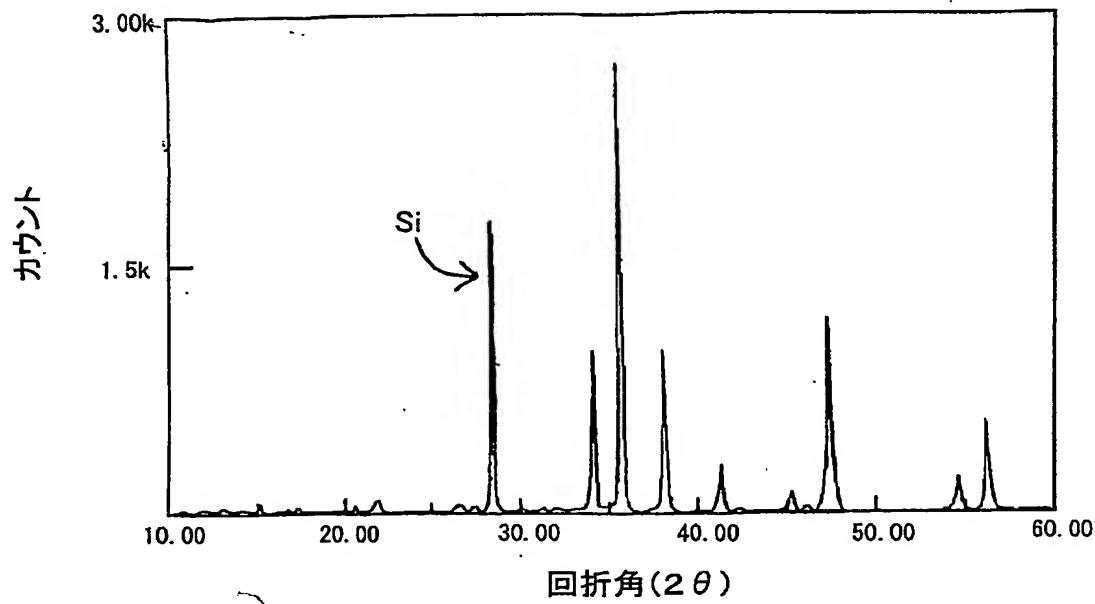


Fig.10

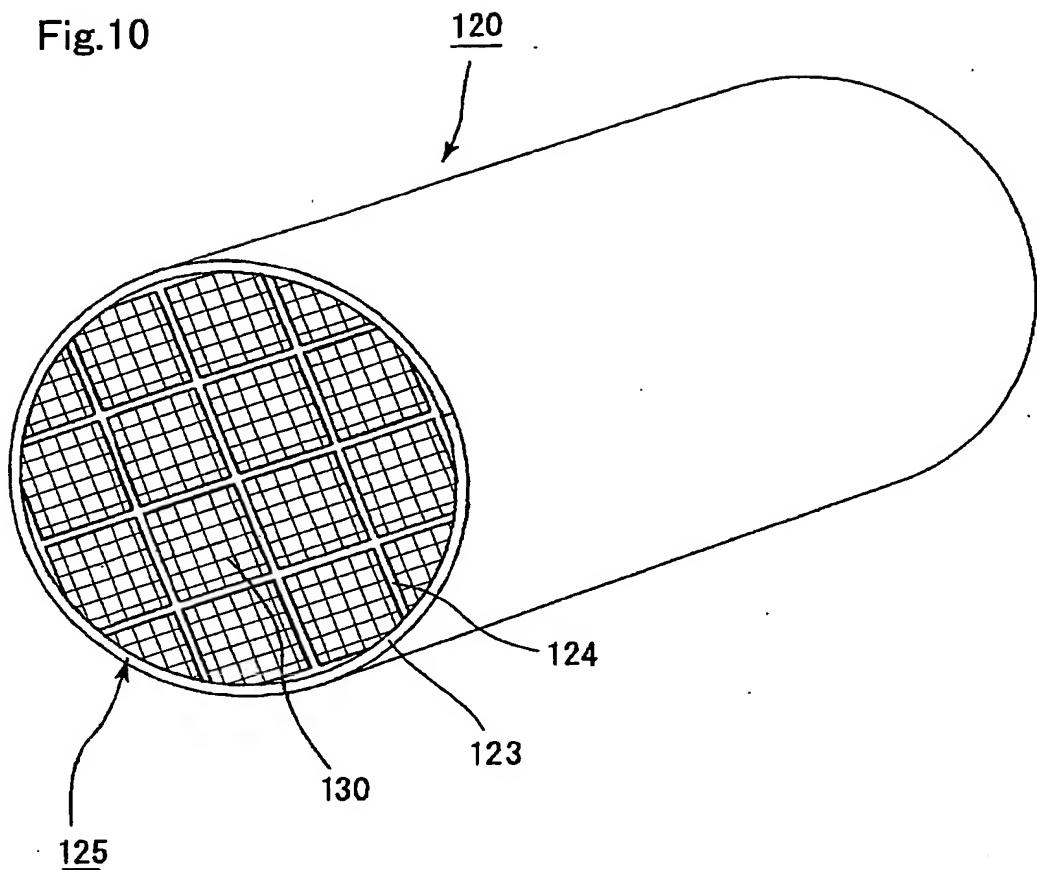


Fig.11(a)

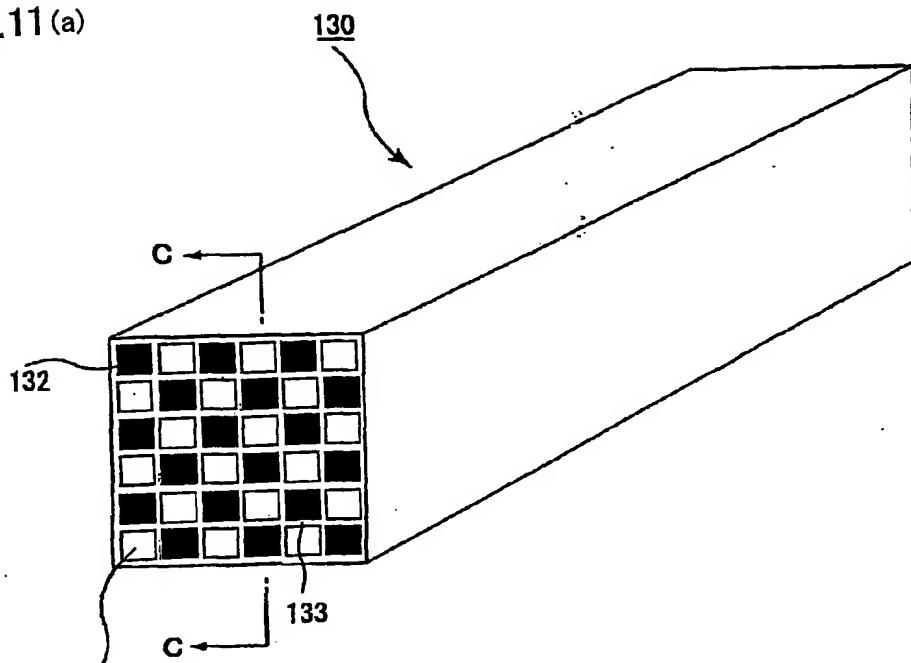
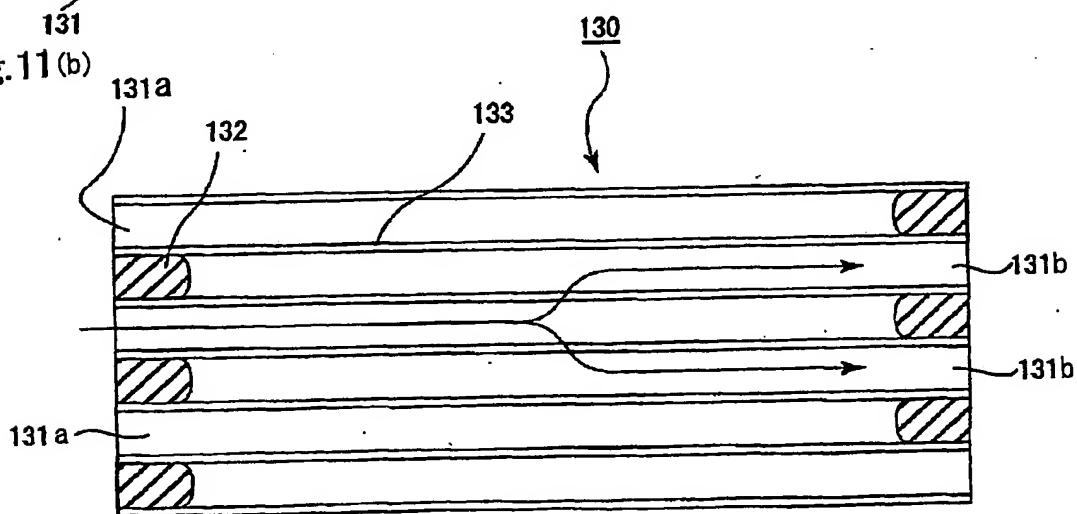


Fig.11(b)



C-C線断面図

Fig.12

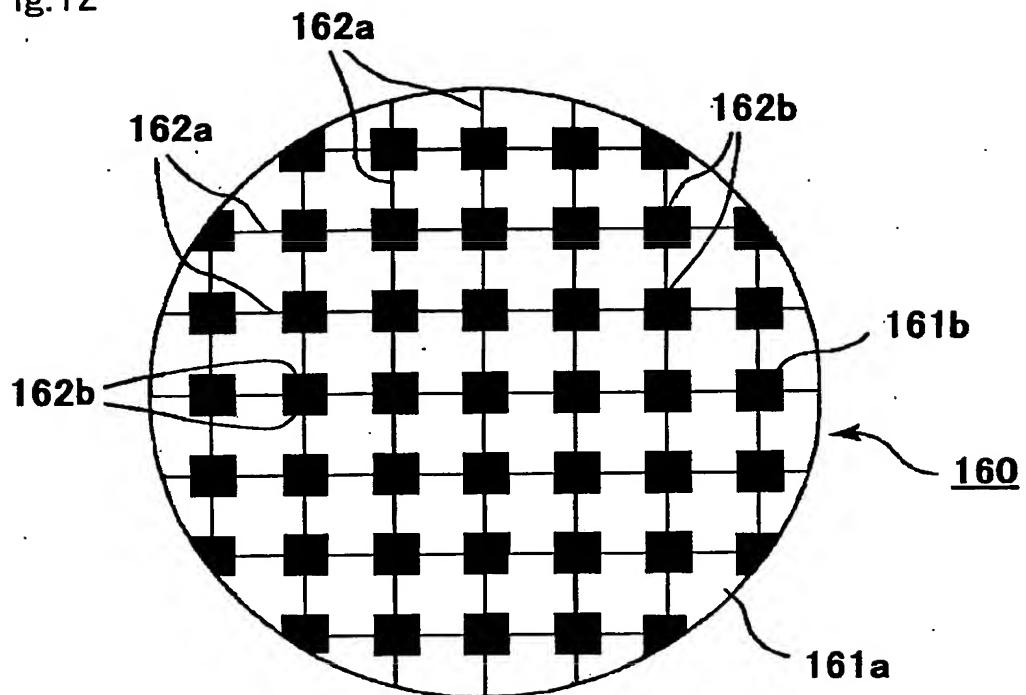


Fig.13

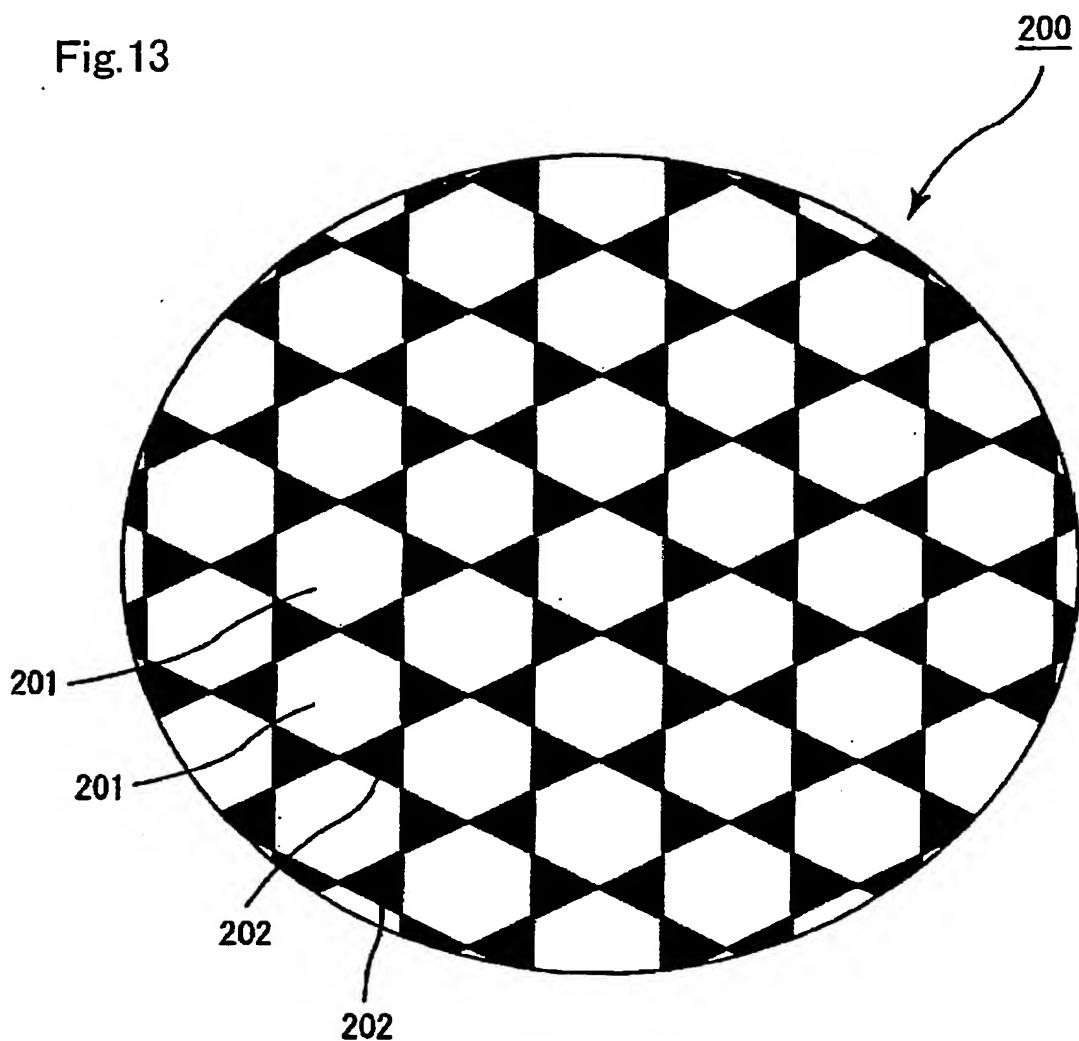


Fig.14

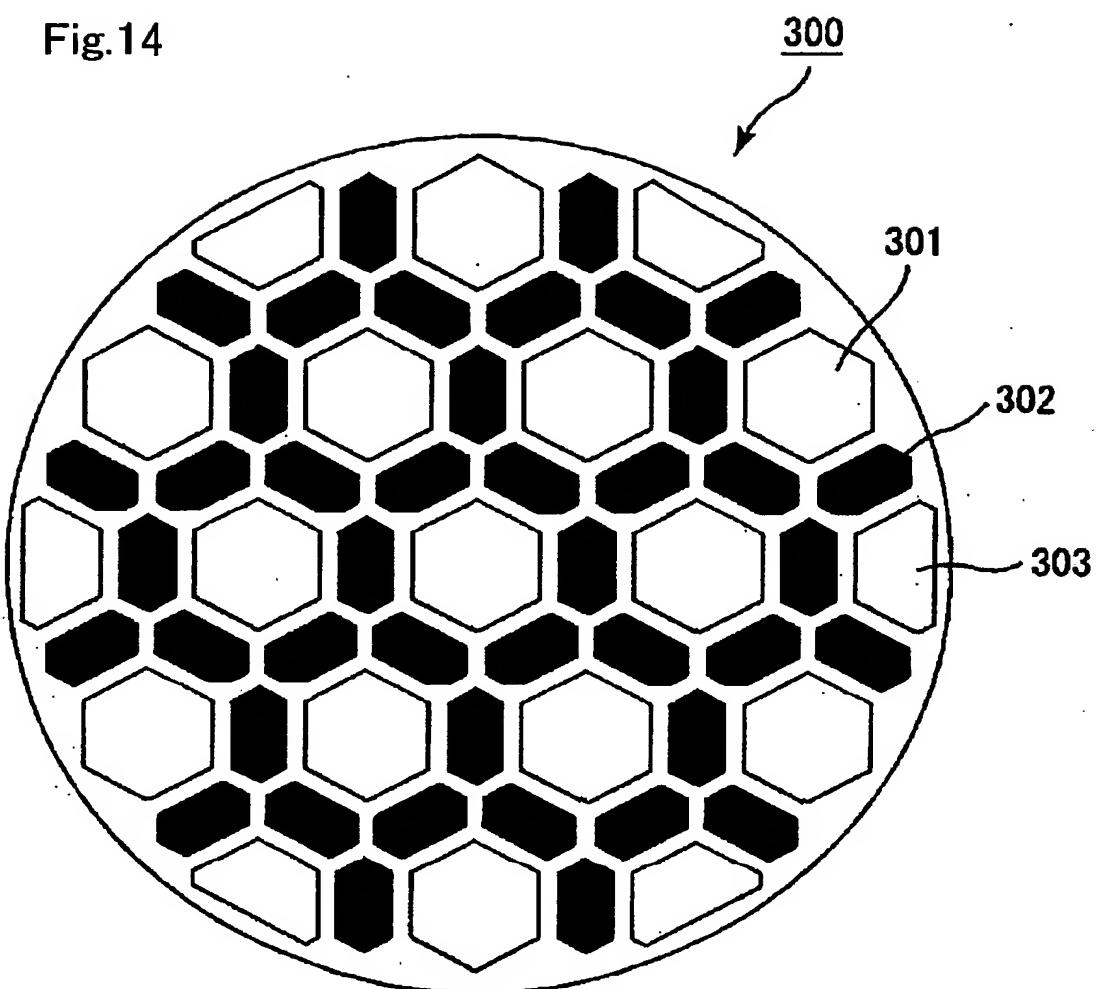


Fig. 15

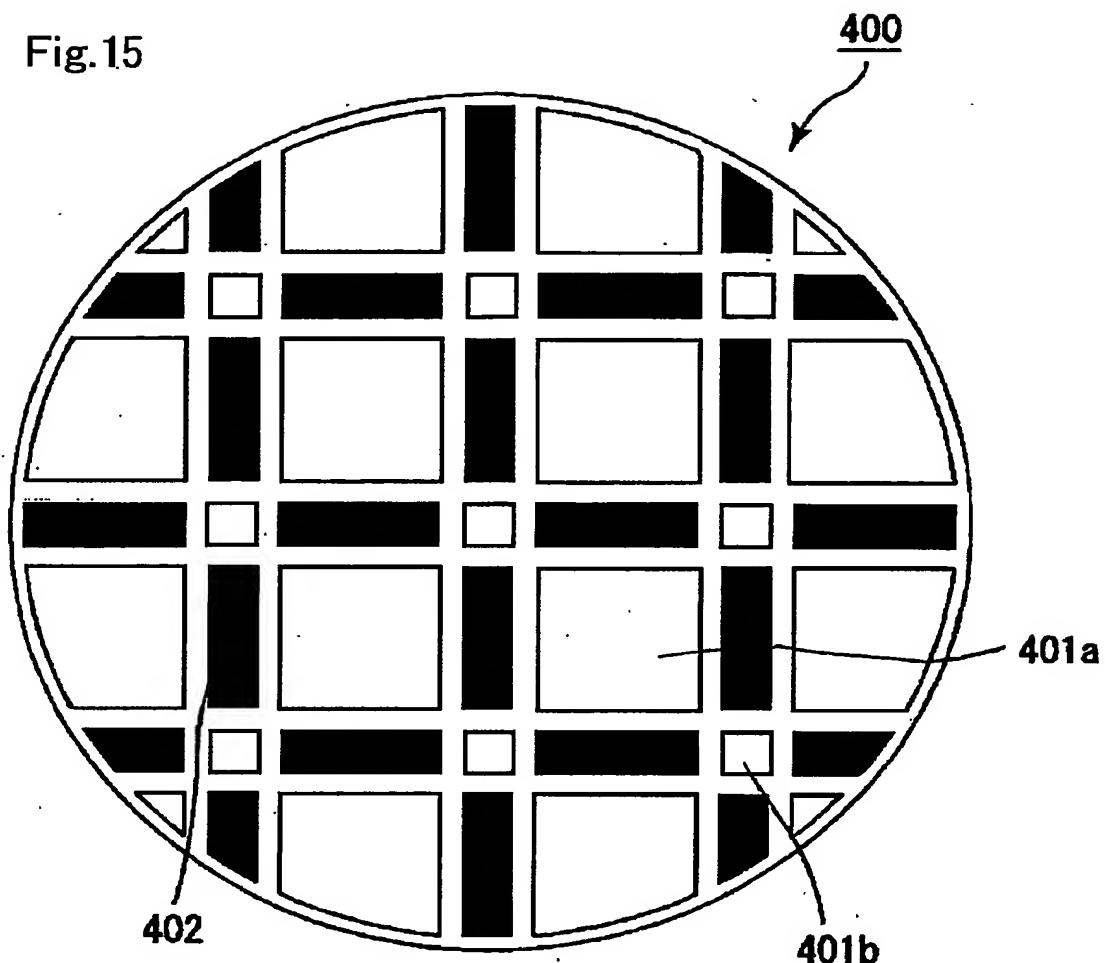
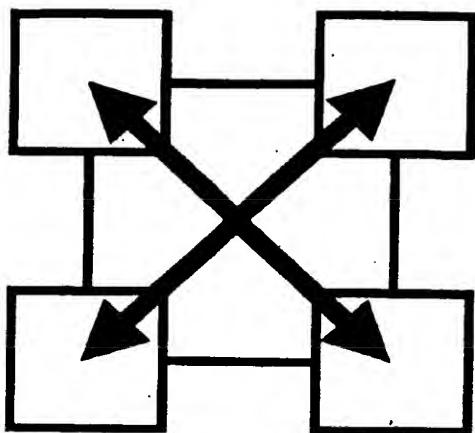
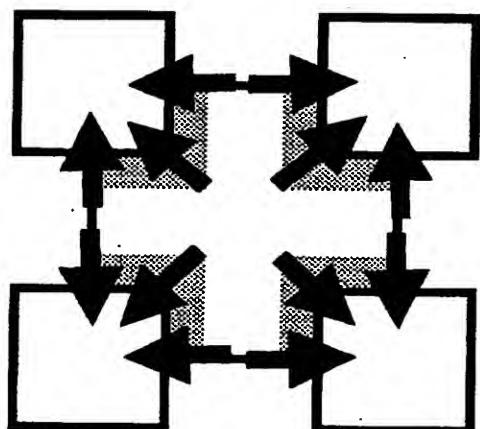


Fig.16

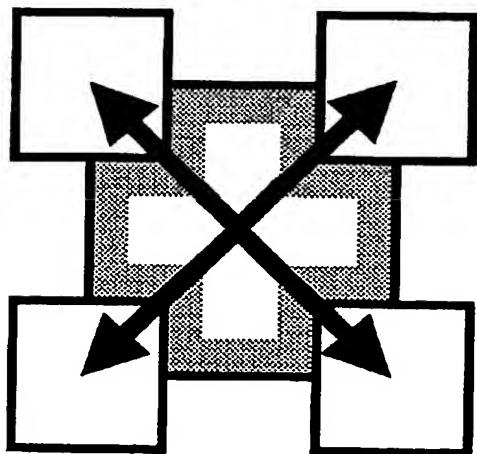
(a)



(b)



(c)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009225

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C04B35/565, C04B38/00, B01J35/04, F01N3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C04B35/565, C04B38/00, B01J35/04, F01N3/28, B01D39/20, B01D46/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-155908 A (NGK Insulators, Ltd.), 30 May, 2003 (30.05.03), Claims 1, 7; Par. Nos. [0001], [0028], [0029], [0030], [0051]; table 1 & WO 03/044338 A1	1-20
Y	JP 5-68828 A (Ibiden Co., Ltd.), 23 March, 1993 (23.03.93), Claim 1; Par. No. [0017] (Family: none)	1-2
Y	JP 2001-334114 A (NGK Insulators, Ltd.), 04 December, 2001 (04.12.01), Claim 1; Par. No. [0006] & WO 02/00514 A1	3-20

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 July, 2004 (22.07.04)Date of mailing of the international search report  
10 August, 2004 (10.08.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/009225

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C04B35/565, C04B38/00, B01J35/04, F01N3/28

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' C04B35/565, C04B38/00, B01J35/04, F01N3/28  
B01D39/20, B01D46/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2003-155908 A (日本碍子株式会社) 200 3. 05. 30, 請求項1, 請求項7, 【0001】 , 【002 8】 , 【0029】 , 【0030】 , 【0051】 , 【表1】 & WO 03/044338 A1	1-20
Y	J P 5-68828 A (イビデン株式会社) 1993. 03. 23, 請求項1, 【0017】 (ファミリーなし)	1-2
Y	J P 2001-334114 A (日本碍子株式会社) 200 1. 12. 04, 請求項1, 【0006】 & WO 02/005 14 A1	3-20

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 22. 07. 2004	国際調査報告の発送日 10. 8. 2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 三崎 仁 電話番号 03-3581-1101 内線 3415

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**